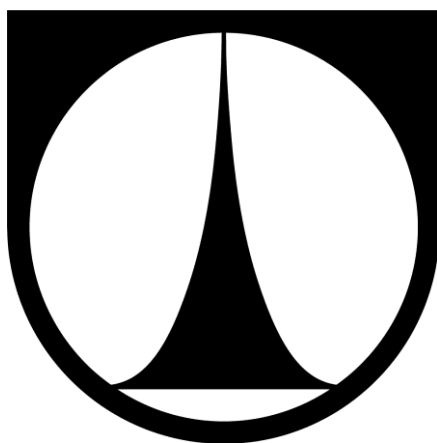


**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**Fakulta strojní**



**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**2013**

**Pavel Kejzlar**

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **Fakulta strojní**

Studijní program: **3911V011 Materiálové inženýrství**  
Studijní obor: **2303V Strojírenská technologie**

### **Struktura a vysokoteplotní mechanické vlastnosti ternárních intermetalických slitin typu Fe-Al-Zr**

**Structure and High Temperature Mechanical Properties of Ternary Fe-  
Al-Zr-type Intermetallic Alloys**

Ing. Pavel Kejzlar

Vedoucí práce: prof. RNDr. Petr Kratochvíl, DrSc.  
Konzultant: RNDr. Věra Vodičková, PhD.  
Ing. Adam Hotař, PhD.

Počet stran: 118

Počet příloh: 0

Datum odevzdání: 18. listopadu 2013



## **Prohlášení**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím disertační práce a konzultanty.

V Liberci dne 18. listopadu 2013

Pavel Kejzlar



## **Anotace**

Disertační práce se zabývá studiem struktury, mechanických vlastností a odolnosti vůči oxidaci vybraných intermetalických slitin typu Fe-Al-Zr. Složení slitin bylo voleno tak, aby mohl být studován vliv koncentrace Zr i Al. Na základě výsledků získaných z optické a rastrovací elektronové mikroskopie, energiově-disperzní analýzy, difrakce zpětně odražených elektronů a strukturní rentgenografie byla popsána struktura a fázové složení slitin v litém a vyžíhaném stavu. Pomocí tlakových testů byl posouzen vliv složení slitin na mez kluzu za vysokých teplot v rozsahu 600 až 880 °C. U vybraných slitin byla též studována odolnost vysokoteplotní oxidaci. Přídavek Zr do slitin typu Fe<sub>3</sub>Al vede ke tvorbě ternárních intermetalických fází, které mají pozitivní vliv na pevnost. Na druhou stranu s množstvím těchto tvrdých fází roste křehkost a klesá oxidační odolnost.

## **Klíčová slova**

Aluminidy železa, fázové složení, Fe-Al-Zr, intermetalika, mechanické vlastnosti, morfologie fází, vysokoteplotní oxidace

## **Annotation**

The present PhD work deals with a study of structure, mechanical properties and oxidation resistance of selected Fe-Al-Zr type intermetallic alloys. The composition was selected to enable study of effect of both, Zr and Al concentration. On the basis of light optical- and scanning electron microscopy, energy-dispersive analysis, electron backscatter diffraction and X-ray diffraction, the structure and phase composition in as cast and annealed state had been described. By the use of compression tests the effect of alloys composition on the yield stress at high temperatures in temperature range from 600 to 880 °C had been assessed. The high temperature oxidation resistance of some selected alloys also had been studied. The addition of Zr into the Fe<sub>3</sub>Al-type alloys leads to formation of hard intermetallic phases showing strong strengthening effect. However, with the increasing amount of hard phases, alloys become brittle and the corrosion resistance decreases.

## **Key Words**

Fe-Al-Zr, High-temperature Oxidation; Intermetallics, Iron Aluminides, Mechanical Properties, Phase composition, Phase morphology, Structure

# Obsah

Seznam zkratk.....	9
Seznam tabulek.....	11
Seznam obrázků.....	12
1. Úvod.....	17
2. Současné poznatky o aluminidech železa .....	19
2.1 Fázový diagram Fe-Al .....	19
2.2 Vlastnosti slitin typu Fe-Al.....	21
2.3 Slitiny typu Fe-Al-Zr .....	24
2.3.1 Ternární systém Fe-Al-Zr.....	24
2.3.2 Vliv přídavku Zr na mechanické vlastnosti.....	28
2.3.3 Vliv přídavku Zr na oxidační a korozní odolnost.....	34
3. Materiály a metody použité v experimentu.....	39
3.1 Materiály a tepelné zpracování .....	39
3.2 Příprava vzorků.....	40
3.3 Experimentální metody.....	41
3.3.1 Světelná mikroskopie .....	41
3.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie .....	41
3.3.3 Energiově-disperzní rentgenová analýza.....	42
3.3.4 Korelativní mikroskopie .....	42
3.3.5 Difrakce zpětně odražených elektronů .....	43
3.3.6 RTG fázová analýza .....	44
3.3.7 Měření objemové tvrdosti.....	44
3.3.8 Vysokoteplotní zkouška v tlaku .....	44
3.3.9 Vysokoteplotní oxidační testy .....	44
4. Výsledky.....	46

4.1	Struktura slitin.....	46
4.1.1	Slitiny obsahující 25 at. % Al.....	55
4.1.2	Slitiny obsahující 30 at. % Al.....	64
4.1.3	Slitiny obsahující 35 at. % Al.....	75
4.2	Vysokoteplotní mechanické vlastnosti .....	79
4.2.1	Fe-25Al-xZr.....	79
4.2.2	Fe-30Al-xZr.....	82
4.2.3	Fe-xAl-5Zr.....	85
4.3	Vysokoteplotní oxidace .....	87
4.3.1	Struktura .....	87
4.3.2	Kinetika .....	92
5.	Diskuze.....	94
5.1	Struktura.....	94
5.2	Mechanické vlastnosti.....	98
5.3	Oxidační odolnost .....	101
6.	Závěr.....	103
7.	Doporučení pro další výzkum .....	105
8.	Poděkování.....	106
9.	Bibliografie.....	107

## Seznam zkratek

AsB	Detektor zpětně odražených elektronů (Angle selective Backscatter detector)
At. %	Atomární procenta
BCC	Tělesově středěná kubická mřížka (Body Centered Cubic)
BDTT	Teplota přechodu mechanismu lomu z křehkého na tvárný (Brittle-to-Ductile Transition Temperature)
BSE	Zpětně odražené elektrony (Backscattered Electrons)
C-DIC	Cirkulární diferenciální interferenční kontrast
Cca	Přibližně
EBSD	Difrakce zpětně odražených elektronů (Electron Backscatter Diffraction)
EDS	Energiově-disperzní spektroskopie (Energy-Dispersive Spectroscopy)
FCC	Plošně středěná kubická mřížka (Face Centered Cubic)
FE-SEM	Field Emmission Scanning Electron Microscopy
FSD	Foreward Scattered Detector
GDOES	Optický emisní spektrometr buzený doutnavým výbojem (Glow Discharge Optical Emission Spectroscope)
Hm. %	Hmotnostní procenta
IPF	Inverzní pólový obrazec (Inverse Pole Figure)
LOM	Světelná mikroskopie (Light Optical Microscopy)
LP	Lavesova fáze (Fe,Al) <sub>2</sub> Zr (Laves Phase)
MAG	Zvětšení (Magnification)
MCR	Minimální rychlost creepu (Minimum Creep Rate)
MPx	Megapixel
Obj. %	Objemová procenta
PC	Osobní počítač (Personal Computer)

RTG	Rentgenovo záření
SEM	Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SW	Software
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TR	Tuhý roztok
TTR	Čas do porušení (Time To Rupture)
TZ	Tepelné zpracování. V případě testovaných materiálů myšleno žíhání 1000°C po dobu 200h s následným chladnutím na klidném vzduchu o pokojové teplotě.
Vol. %	Objemová procenta
VŠB	Vysoká škola báňská
WD	Pracovní vzdálenost (Working Distance)
XRD	RTG difrakce (X-Ray Diffraction)

## Seznam tabulek

Tab. 1: Rovnovážné fáze vyskytující se v soustavě Fe – Al [2].....	20
Tab. 2: Ternární fáze vyskytující se v systému Fe-Al-Zr [50; 52].....	25
Tab. 3: Parabolické konstanty $k_p$ [ $\times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ] [70].....	37
Tab. 4: Chemické složení zkoumaných slitin. ....	39
Tab. 5: 30_5_TZ, výsledky kvantitativní bodové EDS analýzy oblastí vyznačených v obrázku 24. ....	49
Tab. 6: Chemické složení oblasti I, III a IV vyznačených na Obr. 74. ....	90
Tab. 7: Přibližná hloubka průniku oxidace za teploty 900 °C po 500 hodinách. ....	91
Tab. 8: Parabolické hmotnostní konstanty pro časový interval od 200 do 500 h.....	93
Tab. 9: Přehled fází identifikovaných ve zkoumaných slitinách. ....	94

## Seznam obrázků

Obr. 1: Rovnovážný binární diagram Fe-Al [1].	20
Obr. 2: Uspořádaná struktura $D0_3$ , prototyp $\text{BiF}_3$ , $a = 0,582 \text{ nm}$ . Modré jsou atomy Fe, zelené jsou atomy Al.	21
Obr. 3: Kubická mřížka B2, prototyp $\text{CsCl}$ , $a = 0,291 \text{ nm}$ . Modré jsou atomy Fe, zelený je atom Al.	21
Obr. 4: Isotermální řezy rovnovážným diagramem Fe-Al-Zr za teplot 800 (vlevo) a 1000 °C [50].	25
Obr. 5: Mřížkové parametry kubické a hexagonální Lavesovy fáze v závislosti na koncentraci Al [46].	26
Obr. 6: Mřížka Lavesovy fáze; A) hexagonální C14 - prototyp $\text{MgZn}_2$ ; B) kubická C15 - prototyp $\text{MgCu}_2$ [57].	26
Obr. 7: Tetragonální mřížka $D2_b$ fáze $\tau_1$ prototyp $\text{ThMn}_{12}$ [58].	27
Obr. 8: Mřížkové parametry fáze $\tau_1$ v závislosti na koncentraci Al [50].	27
Obr. 9: Vliv teploty na hodnoty meze kluzu (deformační rychlost $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ); Vliv deformační rychlosti na hodnoty meze kluzu za teploty 700 °C [42].	29
Obr. 10: Teplotní závislost meze kluzu v tlaku slitin $\text{Fe}_{10}\text{Al}$ (prázdné trojúhelníky), $\text{Fe}_{10}\text{Al}_{2.5}\text{Zr}$ (vyplněné trojúhelníky), $\text{Fe}_{20}\text{Al}$ (prázdné čtverce) a $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{2.5}\text{Zr}$ (plné čtverce) [37].	30
Obr. 11: Část isotermálního řezu fázovým diagramem Fe-Al-Zr, kde jsou vyznačena složení slitin zkoumaných v [41].	31
Obr. 12: Závislost meze kluzu v tlaku v na teplotě; A) vliv množství Lavesovy fáze ve slitinách v litém stavu obsahujících 10 at. % Al; B) vliv podílu fáze $\tau_1$ ve slitinách obsahujících 40 at. % Al; C) vliv koncentrace Al ve slitinách legovaných 5 at. % Zr; D) vliv stavu uspořádání fáze Fe-Al a sekundární fáze [41].	32
Obr. 13: A) Vliv koncentrace Al na BDTT ve slitinách obsahujících 50 obj. % sekundární fáze; B) vliv podílu sekundární fáze na BDTT ve slitinách obsahujících 40 at. % Al [41].	32
Obr. 14: A) Křivky napětí v závislosti na deformaci válcovaného a žíhaného materiálu za teplot 600 a 700 °C; B) porovnání hodnot MCR na napětí pro creepové testy realizované za teploty 600 °C; C) Porovnání hodnot TTR [45].	34
Obr. 15: Časová závislost hmotnostního přírůstku slitin testovaných za izotermických podmínek v [67].	36



Obr. 16: Kinetika oxidace slitiny Fe-28Al5Cr-0,05Zr v závislosti na teplotě expozice [69].	36
Obr. 17: LOM snímky napadení materiálů testovaných v [71]. A) Fe-Al-Cr-0,3Zr-0,2C / 1000 °C / 1000 h; b) Fe-Al-Cr-0,2Zr-0,6C / 1000 °C / 1000 h; c) Fe-Al-Cr-0,3Zr-0,2C / 1200 °C / 500 h; Fe-Al-Cr-0,2Zr-0,6C / 1200 °C / 1000 h. ....	38
Obr. 18: A) Hmotnostní přírůstek slitin Fe-20AlxZr v závislosti na teplotě; B) Hmotnostní přírůstek slitin Fe-xAl-(4-5)Zr v závislosti na koncentraci Al [41]. ....	38
Obr. 19: Výřez ternárního diagramu Fe-Al-Zr při teplotě 1000 °C. Koncentrace zkoumaných slitin jsou v diagramu vyznačeny červenými body. ....	40
Obr. 20: Separace signálu neseného BSE změnou pracovní vzdálenosti. Při větší pracovní vzdálenosti převládá chemický kontrast pocházející od rozdílného protonového čísla, zatímco při menší pracovní vzdálenosti je kontrast důsledkem změn orientace krystalové mříže [72]. ....	42
Obr. 21: Schéma uspořádání v komoře SEM při EBSD analýze. ....	43
Obr. 22: Slitina 25_5 po tepelném zpracování. Náhled struktury v chemickém kontrastu pomocí AsB detektoru a příslušné EDS mapy ukazující distribuci Al, Fe, Zr a S. Tmavá fáze je matrice Fe <sub>3</sub> Al, světlé oblasti jsou tvořeny Lavesovou fází. Za povšimnutí stojí zvýšené koncentrace síry v oblasti výskytu kulatých částic. ....	47
Obr. 23: 25_2_TZ, Liniová EDS analýza přes částice. A) AsB náhled s vyznačenou linií; B) Průběh koncentrace Al; C) Průběh koncentrace Fe; D) Průběh koncentrace Zr; E) průběh koncentrace S. ....	48
Obr. 24: Slitina 30_5 po tepelném zpracování. A) Detailní náhled na strukturu pomocí AsB, body značí, kde byla provedena bodová Phase ID analýza; B) Porovnání příslušných EDS spekter; ....	49
Obr. 25: Kikuchiho linie získané z oblastí vyznačených v obr. 24 a příslušející EBSD řešení A) Tetragonální fáze (Fe,Al) <sub>12</sub> Zr; B) hexagonální (Fe,Al) <sub>2</sub> Zr; C) kubická (Fe,Al) <sub>2</sub> Zr; D) kubická Fe <sub>3</sub> Al. ....	50
Obr. 26: Slitina 25_0 po tepelném zpracování, bodová EBSD analýza. A) FSD náhled na strukturu v chemickém kontrastu s vyznačenými body; B) EBSD obrazec+EBSD řešení a model příslušející ZrC s orientací 137,8; 48,3; 48,2; C) EBSD obrazec+EBSD řešení a model příslušející kubické C15 LP s orientací 211,1; 15,1; 62,3; D) EBSD obrazec+EBSD řešení a model příslušející kubické D0 <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> Al s orientací 210,8; 14,9; 62,3. ....	51
Obr. 27: Slitina 25_1 po tepelném zpracování. A) FSD náhled struktury v chemickém kontrastu s vyznačenou oblastí, kde bylo provedeno EBSD mapování; B) EBSD fázová	

mapa; C) Eulerova orientační mapa; D) ekvatoriální pólový obrazec fáze $\text{Fe}_3\text{Al}$ ve směru $\langle 100 \rangle$ ; E) ekvatoriální pólový obrazec fáze C15 LP ve směru $\langle 100 \rangle$ . ....	52
Obr. 28: Slitina 25_2 v litém stavu, linová EDS analýza. A) AsB náhled s vyznačenou linií; B) Průběh EDS signálu Al-K $\alpha$ ; C) Průběh EDS signálu Fe-L $\alpha$ ; D) Průběh EDS signálu Zr-L $\alpha$ ; E) Průběh EDS signálu C-K $\alpha$ ; F) Průběh EDS signálu S-K $\alpha$ ; G) EBSD obrazec částice a příslušné řešení odpovídající hexagonální fázi $\text{Zr}_2\text{CS}$ s orientací 178,2; 86,1; 52,9; H) EBSD obrazec světlé fáze tvořící eutektikum a příslušné řešení odpovídající hexagonální fázi (Fe,Al) $\text{Zr}_2$ s orientací 129,5;143,5;8,6.....	54
Obr. 29: Slitina 25_0 v litém stavu. A) EBSD Eulerova orientační mapa; B) Distribuční funkce průměru zrna. ....	54
Obr. 30: Slitina 25_0 v litém stavu, AsB.....	55
Obr. 31: Slitina 25_0 v litém stavu, AsB; A) Podlouhlá částice vyloučená podél hranice zrn; B) Kulatá částice nacházející se uvnitř zrna.....	56
Obr. 32: Slitina 25_0 po tepelném zpracování, AsB. ....	57
Obr. 33: Slitina 25_0 po tepelném zpracování, AsB. Detail částic vyskytujících se ve struktuře. Světlá částice je $\text{ZrC}$ , šedé jsou C15 LP, matrice je $\text{Fe}_3\text{Al}$ . ....	57
Obr. 34: Slitina 25_1 v litém stavu, AsB.....	58
Obr. 35: Slitina 25_1 v litém stavu, AsB. Detail lamelárního eutektika C14 LP + $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Světlá částice nahoře je $\text{ZrC}$ , dole je částice $\text{Zr}_2\text{CS}$ . ....	59
Obr. 36: Slitina 25_1 po tepelném zpracování, LOM, C-DIC. ....	60
Obr. 37: 25_1_TZ, AsB. Detailní náhled kulatých částic kubické LP. Podél hranic zrn jsou viditelné řetízky drobných světlých částic.....	60
Obr. 38: Slitina 25_2 v litém stavu, AsB.....	61
Obr. 39: Slitina 25_2 po tepelném zpracování, AsB. ....	62
Obr. 40: Slitina 25_5 v litém stavu, AsB.....	63
Obr. 41: Slitina 25_5 po tepelném zpracování, AsB. ....	64
Obr. 42: Slitina 30_0 v litém stavu, AsB.....	65
Obr. 43: Slitina 30_0 po tepelném zpracování, AsB. Detail struktury.....	65
Obr. 44: Slitina 30_0 po tepelném zpracování, AsB. ....	66
Obr. 45: Slitina 30_0 po tepelném zpracování, AsB. Detail struktury. Uvnitř částic LP jsou vidět světlé částice $\text{ZrC}$ .....	66
Obr. 46: Slitina 30_1 v litém stavu, AsB.....	67
Obr. 47: Slitina 30_1 v litém stavu, AsB. Detail lamelárního eutektika. ....	68

Obr. 48: Slitina 30_1 po tepelném zpracování, AsB. ....	69
Obr. 49: Slitina 30_1 po tepelné zpracování, AsB. Detail struktury. Kulaté oblasti jsou kubická LP, po hranicích zrn jsou řetízky drobných částic LP, šedá oblast uprostřed je fáze $\tau_1$ . ....	69
Obr. 50: Slitina 30_2 v litém stavu, AsB. ....	70
Obr. 51: Slitina 30_2 litém stavu, AsB. Detail lamelárního eutektika $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{C14 LP}$ . ....	71
Obr. 52: Slitina 30_2 po tepelném zpracování, AsB. ....	72
Obr. 53: Slitina 30_2 po tepelném zpracování, AsB. Detail struktury. Tmavá fáze je matrice $\text{Fe}_3\text{Al}$ , šedá oblast je fáze $\tau_1$ , kulatá částice je kubická LP, drobné světlé částice jsou hexagonální LP. ....	72
Obr. 54: Slitina 30_5 v litém stavu, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C-DIC; vlevo nahoře AsB; vpravo nahoře EDS mapa distribuce Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře). ....	73
Obr. 55: Slitina 30_5 v litém stavu, AsB. Lamelární eutektikum $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{hex. LP}$ se světlou částicí $\text{ZrC}$ . ....	74
Obr. 56: Slitina 30_5 po tepelném zpracování, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C-DIC; vlevo AsB; vpravo nahoře EDS mapa znázorňující distribuci Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře). ....	75
Obr. 57: Slitina 35_5 v litém stavu, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C-DIC, MAG 500x; vlevo AsB; vlevo nahoře EDS mapa znázorňující distribuci Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře). ....	76
Obr. 58: Slitina 35_5 litém stavu, AsB, detail struktury. Nejtmavší fáze je $\text{Fe}_3\text{Al}$ , šedá matrice je fáze $\tau_1$ , v níž se nachází tenké lamely LP. ....	76
Obr. 59: Slitina 35_5 po tepelném zpracování, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C.DIC, MAG 500x; překryto AsB; vlevo nahoře EDS mapa znázorňující distribuci Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře). ....	77
Obr. 60: Podíl sekundární fáze ve struktuře v závislosti na koncentraci Zr. A) Lité – podíl eutektika; B) Tepelně zpracované – podíl LP, resp. $\text{LP} + \tau_1$ ....	78
Obr. 61: Fe-25Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě. ....	79
Obr. 62: Fe-25Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na objemovém podílu LP. ....	80
Obr. 63: Fe-25Al-xZr, TZ. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě. ....	81
Obr. 64: Vliv TZ na $\sigma_{0,2}$ . A) Slitina 25_2; B) Slitina 25_5. ....	81
Obr. 65: Fe-30Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě. ....	82

Obr. 66: Fe-30Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na objemovém podílu LP.....	83
Obr. 67: Fe-30Al-xZr, TZ. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě.....	84
Obr. 68: Vliv TZ na smluvní mez kluzu v tlaku. A) Slitina 30_2; B) Slitina 30_5. ....	84
Obr. 69: Fe-xAl-5Zr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě.....	85
Obr. 70: Fe-xAl-5Zr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na koncentraci Al. ....	86
Obr. 71: Vzorky materiálu 35_5 po tlakových testech. Zleva vzorky deformované za teploty 600, 700, 800, 880 a 950 °C. ....	86
Obr. 72: Snímky struktury materiálů po cyklických oxidačních testech za teploty 900 °C po 500 hodinách. Vlevo LOM, vpravo AsB. A) 25_0; B) 25_1; C) 30_0; D) 30_1.....	89
Obr. 73: Detailní SEM snímek oxidací napadené globulární částice LP ve slitině 30_1....	90
Obr. 74: Struktura materiálu 30_5 po oxidačních testech 900 °C/500 h. ....	90
Obr. 75: Prvkové EDS mapy zoxidovaného povrchu testovaných slitinách po cyklické oxidaci za teploty 900 °C po 500 h. Bariérová Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vrstva je oranžová. ....	92
Obr. 76: XDR difraktogram oxidové vrstvy materiálu 25_0 po cyklických oxidačních testech za teploty 900 °C po 500 h. Difrakční maxima jednotlivých identifikovaných fází jsou vyznačeny pomocí speciálních symbolů.....	92
Obr. 77: Závislost kvadrátu hmotnostního přírůstku vztaženého k ploše na čase. Sklon křivek udává hodnotu parabolické konstanty. ....	93
Obr. 78: 30_2_litý, AsB, MAG 25000x. Detail lamelárního eutektika. Světlé lamely jsou C14 LP, tmavá fáze je Fe <sub>3</sub> Al. ....	95
Obr. 79: Kalkulace oblasti stability jednotlivých strukturních modifikací Lavesovy fáze v závislosti na koncentraci valenčních elektronů na strukturní jednotku AB <sub>2</sub> [49]. ....	96
Obr. 80: Vyznačení poloh difrakčních maxim hexagonální a kubické formy v XRD difraktogramu pro záření Cu-Kα. ....	97
Obr. 81: Závislost objemové tvrdosti za pokojové teploty na podílu tvrdých fází obsahujících Zr. ....	99
Obr. 82: Závislost meze kluzu v tlaku materiálů s 5 at. % Zr v litém stavu na teplotě a na koncentraci Al. Data jsou doplněna o hodnoty získané v [41]. ....	100
Obr. 83: Závislost meze kluzu v tlaku materiálů v litém stavu zpevněných 10 obj. % sekundární fáze na teplotě a koncentraci Al. Data jsou doplněna o hodnoty z [41]. ....	101

# 1. Úvod

Rychlý technický a průmyslový rozvoj přináší stále nové požadavky na vývoj a výzkum nových materiálů, které budou schopné obstát v náročných provozních podmínkách, musí si zachovat dostatečnou pevnost za vysokých teplot, odolávat agresivnímu prostředí a v neposlední řadě musí být cenově dostupné a vyrobené ze surovin, jichž je dostatek.

Velký potenciál nabízí intermetalické sloučeniny. Tyto sloučeniny nacházíme zpravidla v úzkém koncentračním rozmezí kolem jednoduchých stechiometrických složení (1:1, 2:1, 3:1...). Intermetalika jsou tuhé roztoky nebo sloučeniny atomů dvou či více prvků, v nichž jsou atomy uspořádány na dlouhou vzdálenost. K uspořádání dochází při poklesu teploty pod tzv. kritickou teplotu, kdy se atomy uspořádají do oblastí zvaných domény. Díky tomuto uspořádání působí mezi jednotlivými atomy silné vazby, následkem čehož dochází ke zvýšení všech parametrů podmíněných kohezí (pevnost, teplota tání, elastické moduly...). Vlastnosti těchto slitin však nelze předpovědět pouhou interpolací vlastností dílčích kovů, protože se staly předmětem experimentů řady výzkumných pracovišť po celém světě.

V binárních soustavách hliníku s některými dalšími kovy (kupříkladu Al – Ni, Al – Ti, Al – Fe) nacházíme celou řadu intermetalických sloučenin souhrnně nazývaných aluminidy. Od čistých složek se obvykle výrazně liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, např. pevností, tuhostí, specifickou hmotností, korozní odolností. Lze však pozorovat i vlastnosti negativní, např. nízkou tažnost a křehkost za pokojové teploty, což je značnou překážkou pro rozsáhlejší využití těchto materiálů ve strojírenství.

Prvotní záměr pro využití aluminidů železa jakožto materiálu pro technické aplikace se zrodil již ve třicátých letech 20. století, kdy tyto materiály upoutaly pozornost snadno dostupnými výchozími surovinami a svojí vysokou korozní odolností za vysokých teplot. Detailní studium těchto slitin následovalo v pozdních padesátých a šedesátých letech, načež zájem o tyto slitiny na delší dobu opadl a aluminidy se opět dostaly do popředí zájmu v osmdesátých letech minulého století. Výzkum se zabýval především studiem uspořádané struktury, zpevněním, mechanismy plastické deformace, oxidací a korozním chováním. Probíhaly snahy o úpravu mechanických vlastností prostřednictvím úpravy složení, řízením velikosti a tvaru zrna, legováním prvky rozpustnými v tuhém roztoku či prvky podílejícími

se na tvorbě sekundárních fází či precipitátů. Značná pozornost byla také věnována optimalizaci technologie výroby a tepelnému či tepelně-mechanickému zpracování.

Od roku 1995 jsou aluminidy železa předmětem rozsáhlého výzkumu i na Technické univerzitě v Liberci. Výzkum těchto materiálů je veden dvěma směry. První je zaměřen na úpravu struktury a vylepšení mechanických vlastností změnou chemického složení pomocí legur, druhý je zaměřen na nalezení vhodného mechanicko-tepelného zpracování.

Cílem této disertační práce je pomocí dostupných metod stanovit a popsat strukturu a fázové složení vybraných slitiny typu Fe-Al-Zr ve stavu po odlití a po tepelném zpracování. Dalším cílem je popsat vliv přídavku zirkonia na vysokoteplotní mechanické vlastnosti a na oxidační odolnost.

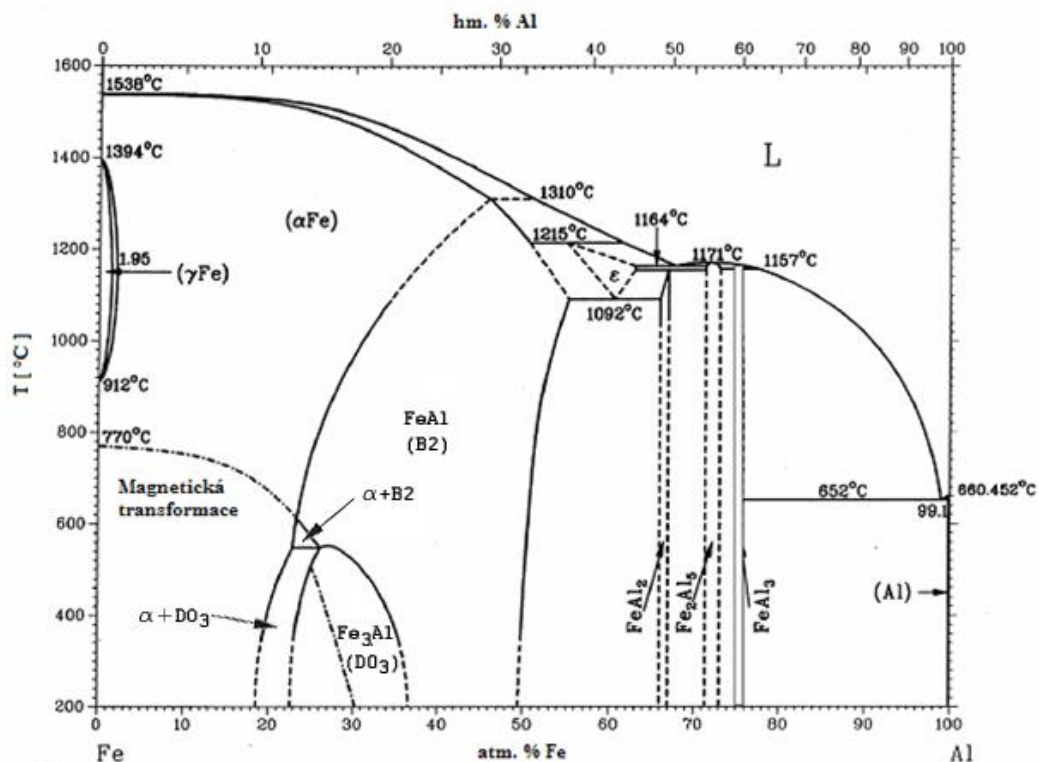
## 2. Současné poznatky o aluminidech železa

### 2.1 Fázový diagram Fe-Al

V binárním stavovém diagramu Fe – Al, který je na obrázku 1, se vyskytuje celkem 9 tuhých fází, jejich přehled je uveden v tab. 1. Z těchto fází je 6 intermetalických [1; 2].

Pozornost byla doposud věnována především dvěma fázím,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  a  $\text{FeAl}$ . Za běžných teplot se tyto intermetalické fáze vyskytují v širokém rozsahu složení. Aluminid železa  $\text{Fe}_3\text{Al}$  při stechiometrickém složení prochází při zvyšování teploty řadou fázových transformací od stavu uspořádaného až po stav neuspořádaný ( $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{D0}_3 + \alpha \leftrightarrow \text{B2} + \alpha \leftrightarrow \text{B2} \leftrightarrow \alpha$ ). Při odchýlení do nestechiometrického složení Fe-28Al lze získat slitinu procházející pouze jediným rozhodujícím fázovým přechodem  $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{B2}$  při teplotě přibližně 550 °C. Stechiometrické  $\text{FeAl}$  vykazuje uspořádanou strukturu B2 až do bodu tání. Uspořádání atomů v mřížce  $\text{D0}_3$ , resp. B2 je zřejmé z obr. 2 a 3. Zatímco elementární buňka B2 je tvořena jedním atomem Fe a jedním atomem Al, struktura  $\text{D0}_3$  je tvořena 4 atomy Al a 12 atomy Fe. Strukturně je mřížka B2 tvořena průnikem dvou kubických mřížek, kdy se atom druhého prvku nachází v průsečíku tělesových úhlopříček. Mřížka  $\text{D0}_3$  pak odpovídá osmi mřížkám B2, v nichž byly 4 centrální atomy Al substituovány atomy Fe.

V nedávné době byla věnována pozornost i aluminidům železa s vyšší koncentrací Al, Stein et al. [3; 4] zkoumali eutektoidní slitiny  $\text{FeAl} + \text{FeAl}_2$  vznikající v důsledku rozpadu vysokoteplotní fáze  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_5\text{Al}_8$ ), jež prokázaly slibné vysokoteplotní mechanické vlastnosti.

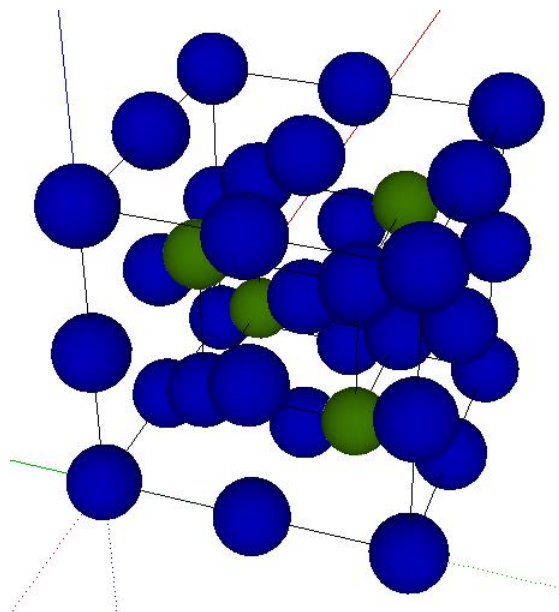


Obr. 1: Rovnovážný binární diagram Fe-Al [1].

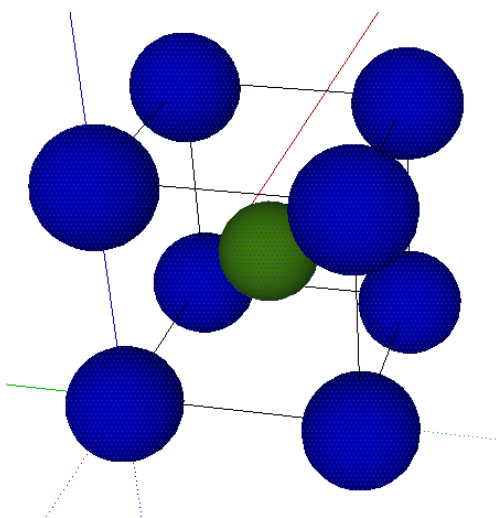
Tab. 1: Rovnovážné fáze vyskytující se v soustavě Fe – Al [2].

Fáze	Teplota tavení [°C]	Krystalová mřížka	Strukturní typ	Pearsonův symbol
$\alpha\text{Fe}$	1538	BCC	A2	cI2
$\gamma\text{Fe}$	1394	FCC	A1	cF4
$\text{FeAl}$	1310	BCC	B2	cP8
$\text{Fe}_3\text{Al}$	578	FCC	$\text{D0}_3$	cF16
$\text{Fe}_5\text{Al}_8$	1232	BCC	$\text{D8}_2$	cI52
$\text{FeAl}_2$	1102	Triklinická	---	aP18
$\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ( $\epsilon$ )	1169	Orthorombická	---	oC?
$\text{FeAl}_3$	1160	Monoklinická	---	mC102
Al	661	FCC	A1	cF4





Obr. 2: Uspořádaná struktura  $D0_3$ , prototyp  $\text{BiF}_3$ ,  $a = 0,582 \text{ nm}$ . Modré jsou atomy Fe, zelené jsou atomy Al.



Obr. 3: Kubická mřížka  $B2$ , prototyp  $\text{CsCl}$ ,  $a = 0,291 \text{ nm}$ . Modré jsou atomy Fe, zelený je atom Al.

## 2.2 Vlastnosti slitin typu Fe-Al

Vlastnosti intermetalických slitin jsou do značné míry ovlivněny kovalentními vazbami působícími mezi jednotlivými nestejnými atomy uspořádanými na dlouhou vzdálenost. Jsou-li tyto slitiny vystaveny korozivnímu či oxidačnímu prostředí, vzniká na povrchu

součástí kontinuální protektivní oxidická vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která bariérovým mechanismem chrání součást před další korozi, resp. oxidací [5-12]. Na rozdíl od klasických ocelí a niklových superslitin není tedy nutná pro ochranu před oxidací a korozi přítomnost chromu. Další významnou výhodou je též jejich nižší specifická hmotnost v porovnání se superslitinami a z toho vyplývající vysoký měrný modul (podíl  $E / \rho$ ), který je zvláště významný pro konstrukční aplikace [13]. Za významnou užitnou vlastnost aluminidů železa lze pokládat jejich vysoký elektrický odpor, který roste s koncentrací Al až do 34 at. % [14; 15]. Za pozornost stojí i anomálie teplotní závislosti meze kluzu s maximem kolem 550 °C [16; 17]. Z ekonomického hlediska je aplikace aluminidů železa typu  $\text{Fe}_3\text{Al}$  a  $\text{FeAl}$  výhodná zejména díky úspoře strategických kovů (Cr, Ni...). Navzdory svým početným výhodám, aluminidy železa vykazují i některé negativní vlastnosti, které jsou překážkou pro jejich širší využití v průmyslových aplikacích. Jedná se zejména o pokles pevnosti a creepové odolnosti při teplotách nad 600 °C [18]. Značnou překážkou pro průmyslové využití je také jejich křehkost za pokojových teplot.

<b>Přednosti</b>	<b>Nedostatky</b>
+ Mimořádná rezistence vůči oxidaci a sulfidaci	- Nízká tvárnost a lomová houževnatost za pokojových teplot
+ Dobrá mechanická pevnost	- Citlivost na křehnutí vlivem prostředí
+ Nízká měrná hmotnost	- Omezená obrobitelnost
+ Absence toxických, škodlivých či nebezpečných prvků	- Nepostačující pevnost při teplotách nad 600°C
+ Vysoký měrný modul	- Křehkost
+ Vysoký elektrický odpor	

Aluminidy železa jsou díky svým vlastnostem zvažovány jakožto potenciální materiály pro využití například v systémech pro chemickou separaci vzduchu, výfukových systémech a pístových ventilech do aut, ponorných ohřívačích, tepelných výměnících, katalyzátorových nádržích, systémech pro zušlechťování uhlí, chemickou a petrochemickou výrobu, pro tepelné nástřiky různých chemických a petrochemických reakčních nádob za účelem ochrany proti vysokoteplotní oxidaci, nahličení či nasíření [5-9].

V posledních dekádách je věnováno značné výzkumné úsilí snahám o vylepšení vysokoteplotních mechanických a creepových vlastností aluminidů železa prostřednictvím legování, kontroly mikrostruktury a technologického zpracování [19-29]. Jejich mechanické vlastnosti mohou tedy být zlepšeny několika způsoby:

- Obsazením intersticiálních či substitučních pozic v mřížce Fe-Al atomy jiných prvků (např. přídavek Cr, Si, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn).
- Snížením hodnoty difuzního koeficientu prostřednictvím mikro- či makrolegování.
- Precipitací koherentních či nekoherentních částic intermetalických fází (s Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, Ni).
- Precipitací karbidů a boridů (Fe-Al-C; Fe-Al-M-C (M=Ti, V, Nb, Ta, Zr)).
- Mechanickým legováním disperzí drobných částic stabilních fází ( $Y_2O_3$ , boridy...).
- Kompozitním zpevněním tvorbou tvrdých ternárních intermetalických fází.
- Zjemněním zrna.
- Stabilizací uspořádané struktury  $D0_3$  do vyšších teplot (Ti).

Vhodnou metodou ke zvýšení mechanické pevnosti aluminidů železa se jeví vytvrzování sekundárními fázemi, například karbidy, nitridy, oxidy či intermetalickými fázemi [30-32]. Bylo prokázáno, že vysokoteplotní pevnost a odolnost vůči creepu můžou být navýšeny např. přídavkem Ti, Ce, Mo, Zr, Hf a Nb či přídavkem mechanické disperze oxidů [33-42]. Je-li ve slitině obsažen bor či uhlík, může docházet v důsledku vysoké afinity k precipitaci boridů či karbidů, jež mohou také významnou měrou přispívat k navýšení pevnosti a creepové odolnosti [43-46]. S přídavkem několika prvků současně lze pozorovat synergický efekt mezi jednotlivými legurami, který se s rostoucí komplexností stává významnějším.

Výrazného zvýšení pevnosti bylo dosaženo legováním ternárními přísadami podílejícími se na tvorbě velmi tvrdých a stabilních Lavesových fází [29; 33-35; 37; 41; 43; 47-49]. Kupříkladu legování uspořádané B2 slitiny NiAl niobem nebo tantalem vede ke tvorbě dvoufázové struktury zpevněné precipitujícími částicemi a vrstvami po hranicích zrn obsahujícími ternární fáze  $Nb(Ni,Al)_2$  nebo  $Ta(Ni,Al)_2$  [33-35]. Analogicky k tomu přídavek Ta do slitin typu Fe-Al vede ke vzniku hexagonální Lavesovy fáze  $Ta(Fe,Al)_2$

s mřížkou C14 [47]. Na druhou stranu je však nutno poznamenat, že toto navýšení je na úkor tvárnosti za pokojových teplot, posunu BDTT do vyšších teplot, svařitelnosti a korozní odolnosti. V případě tvrdé a křehké intermetalické matrice lze naopak docílit přijatelné tvárnosti a snížení BDTT prostřednictvím zavedení měkké fáze.

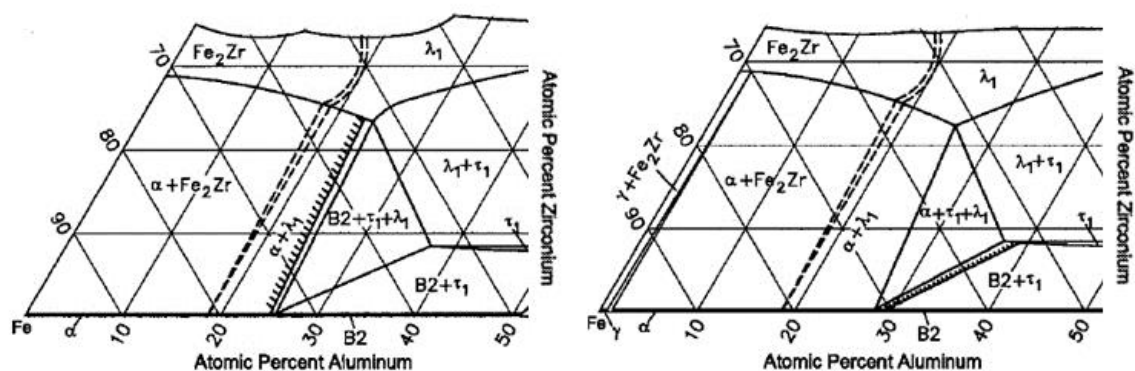
## 2.3 Slitiny typu Fe-Al-Zr

### 2.3.1 Ternární systém Fe-Al-Zr

Rozpustnost zirkonia v binárních Fe-Al fázích je velmi nízká, v [50] byla stanovena  $< 0,1$  at. % v celém rozsahu testovaných teplot. Z tohoto vyplývá, že již velmi malý přírůstek Zr do slitin Fe-Al (A2, D0<sub>3</sub>, B2) vede k precipitaci ternární Lavesovy fáze nebo fáze  $\tau_1$ , které díky své tvrdosti a teplotní stabilitě významně ovlivňují vysokoteplotní mechanické vlastnosti.

Ternární systém Fe-Al-Zr byl poprvé zkoumán v [51], kde byla stanovena fázová rovnováha za teploty 900 °C. V systému byly tehdy identifikovány 4 ternární intermetalické fáze:  $\lambda_1$ ;  $\lambda_2$ ;  $\tau_1$  a  $\tau_2$ . Později následovala experimentální studia celkem 60 slitin, na jejichž základě byly v [50] určeny izotermální řezy fázovým diagramem Fe-Al-Zr za teplot 800, 1000 a 1150 °C. Isotermální řezy ternárním systémem Fe-Al-Zr za teplot 800 a 1000 °C jsou uvedeny na obr. 4 [50]. V ternárním systému bylo sledováno celkem 25 tuhých roztoků a binárních fází a dále 5 ternárních fází, které jsou uvedeny v tab. 2 [50; 52]. Dále byla vytvořena reakční schémata [52]. Z termodynamického hlediska byl systém Al-Fe-Zr následně popsán v [53; 54]. Souhrn lze nalézt v [55].

Z porovnání isotermálních řezů za teplot 800 a 1000 °C je zřejmé, že při obou teplotách se ve stejných koncentračních mezích vyskytuje celkem 5 jednofázových ternárních oblastí. Významná je transformace z uspořádané struktury B2 na tuhý roztok  $\alpha$  ve trojfázové trojúhelníkové oblasti v koncentračním rozmezí 25 až 37,4 at. % Al a 0,1 až 23,2 at. % Zr. Dále si lze povšimnout s teplotou se rozšiřující dvoufázové oblasti  $\alpha + \lambda_1$  v koncentračním rozmezí kolem 25 at. % Al.



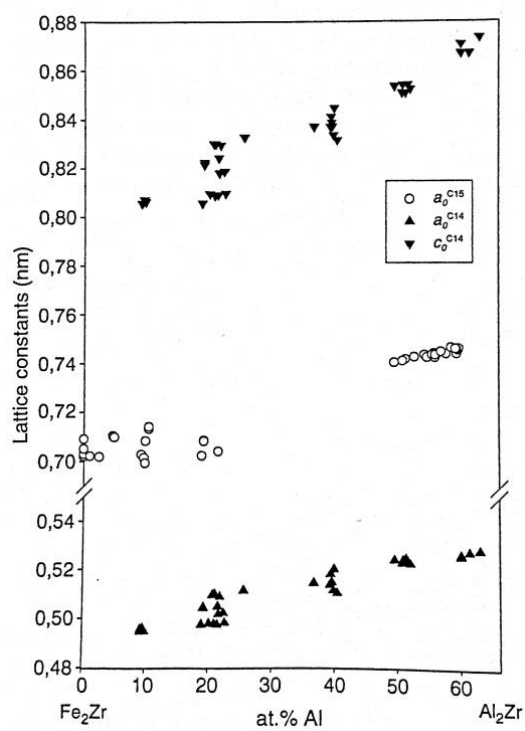
Obr. 4: Isotermální řezy rovnovážným diagramem Fe-Al-Zr za teplot 800 (vlevo) a 1000 °C [50].

Tab. 2: Ternární fáze vyskytující se v systému Fe-Al-Zr [50; 52].

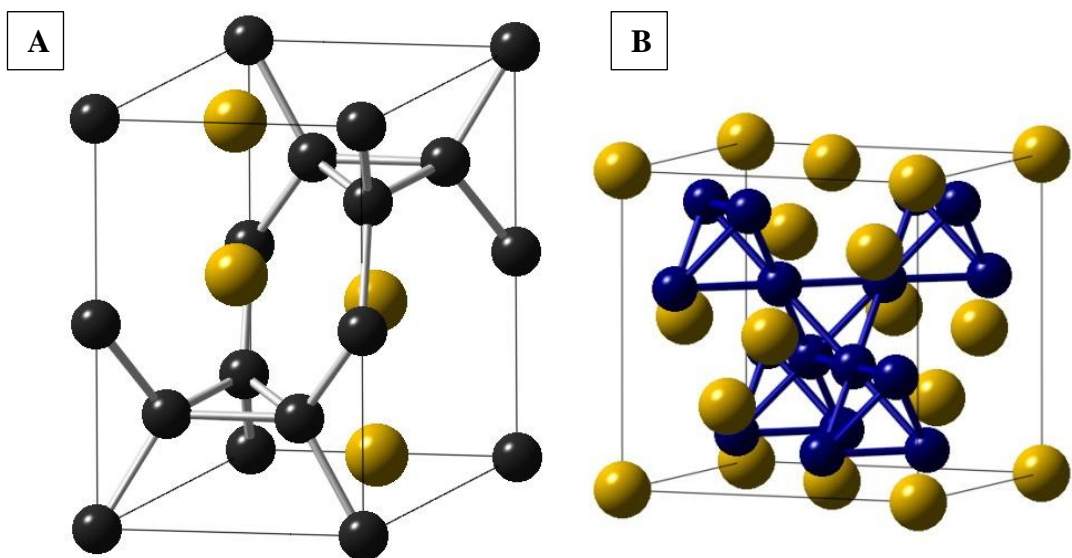
Fáze	Pearsonův symbol	Prototyp
(Fe,Al) <sub>2</sub> Zr ( $\lambda_1$ )	hP12	MgZn <sub>2</sub>
(Fe,Al) <sub>2</sub> Zr ( $\lambda_2$ )	cF24	MgCu <sub>2</sub>
(Fe,Al) <sub>12</sub> Zr ( $\tau_1$ )	tI26	ThMn <sub>12</sub>
FeAl <sub>2</sub> Zr <sub>6</sub> ( $\tau_2$ )	hP9	Al <sub>2</sub> CoZr <sub>6</sub>
Fe <sub>7</sub> Al <sub>67</sub> Zr <sub>26</sub> ( $\tau_3$ )	cP4	AuCu <sub>3</sub>

### 2.3.1.1 Lavesova fáze

V ternárním systému Fe-Al-Zr na obr. 4 je výrazná oblast existence Lavesovy fáze. Tato fáze, v závislosti na složení, prochází celkem trojnásobnou transformací mřížky. Kubická Fe<sub>2</sub>Zr s mřížkou C15 při překročení 20% koncentrace Al transformuje na hexagonální C14 Lavesovu fázi  $\lambda_1$ , jež v případě isotermálního řezu za teploty 1000 °C zasahuje až do koncentrace 51,7 at. % Al. Při koncentraci Al mezi 50,9 až 59,6 at. % byla pozorována C15 kubická modifikace označovaná  $\lambda_2$ , zatímco nad 60,1 at. % Al je opět stabilní hexagonální C14 Al<sub>2</sub>Zr [49-50]. Obdobná transformace mřížky Lavesovy fáze byla zaznamenána i v systému Al-Fe-Sc [56]. Mřížkové parametry Lavesovy fáze rostou s koncentrací Al nezávisle na strukturní modifikaci (obr. 5), stejně tak rostou s koncentrací Zr. Mezi oblastmi stability jednotlivých modifikací Lavesovy fáze byly pozorovány úzké dvoufázové oblasti o šířce pod 1 at. %. Uspořádání atomů v hexagonální (C14) a kubické (C15) mřížce Lavesovy fáze je patrné z obr. 6 [57].



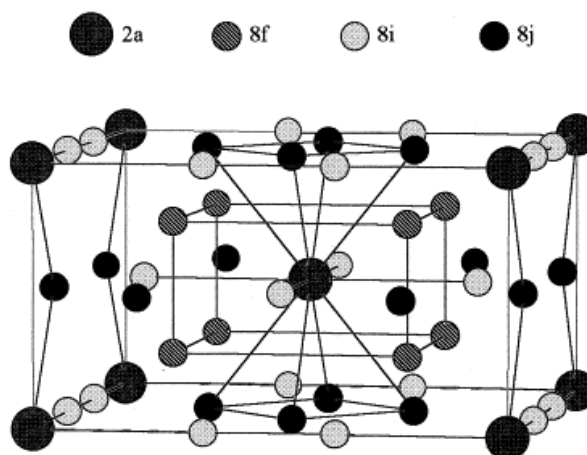
Obr. 5: Mřížkové parametry kubické a hexagonální Lavesovy fáze v závislosti na koncentraci Al [46].



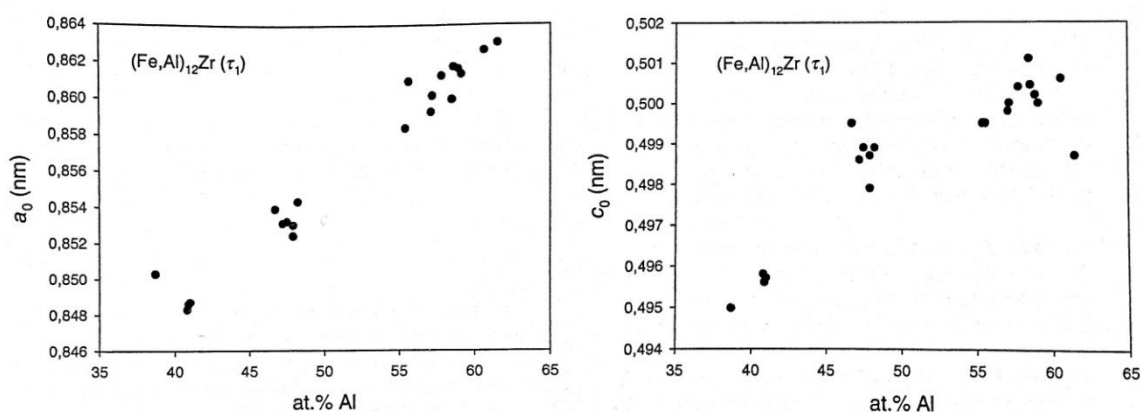
Obr. 6: Mřížka Lavesovy fáze; A) hexagonální C14 - prototyp  $MgZn_2$ ; B) kubická C15 - prototyp  $MgCu_2$  [57].

### 2.3.1.2 Fáze $\tau_1$

Ve slitinách s nízkým obsahem Zr za teploty 1000 °C v koncentračním rozmezí 37,4 až 61,6 at. % Al se vyskytuje jednofázová oblast  $\tau_1$ . Obsah Zr se ve fázi  $\tau_1$  pohybuje v rozmezí 7,9 až 8,5 at. %. Krystalová struktura fáze  $\tau_1$  je tetragonální  $D2_b$ , prototyp  $\text{ThMn}_{12}$  (viz obr. 7). Podobně, jako u Lavesovy fáze, mřížkové parametry fáze  $\tau_1$  rostou s koncentrací Al (obr. 8). V systému Fe-Al-Zr za teploty 1000 °C tvoří fáze  $\tau_1$  rozsáhlé dvoufázové oblasti společně s Lavesovou fází  $\lambda_1$  a B2 fází FeAl a třífázovou oblast  $\alpha + \lambda_1 + \tau_1$ . Experimentálně bylo zjištěno, že fáze  $\tau_1$  je stabilní minimálně do teploty 1270 °C [50].



Obr. 7: Tetragonální mřížka  $D2_b$  fáze  $\tau_1$  prototyp  $\text{ThMn}_{12}$  [58].



Obr. 8: Mřížkové parametry fáze  $\tau_1$  v závislosti na koncentraci Al [50].

Kromě fází uvedených v

Tab. 2 Stein et al. v [50] popisují v tepelně zpracovaných slitinách výskyt kubické nečistotami stabilizované fáze  $(\text{Fe,Al,X})_{23}\text{Zr}_6$  s koncentrací Al od 0 do 56 at. %.

### 2.3.2 Vliv přídavku Zr na mechanické vlastnosti

Přídavek Zr do binárních slitin typu Fe-Al vede ke tvorbě Lavesovy fáze nebo fáze  $\tau_1$  v závislosti na teplotě a složení [50]. Vhodnou volbou složení lze tedy docílit struktury tvořené měkkou Fe-Al fází s tvrdou Lavesovou či  $\tau$ -fází.

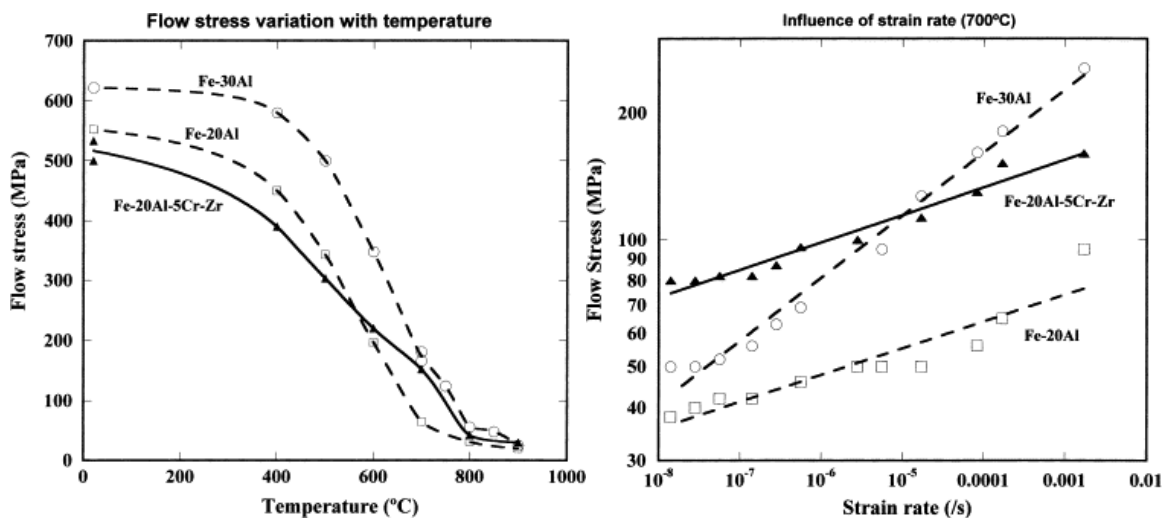
Přídavek malého množství (0,5 at. %) Zr má pozitivní vliv na odolnost slitiny Fe-28Al-5Cr vůči environmentálnímu křehnutí (na vzduchu a ve vodíkové atmosféře) za pokojové teploty [59; 60]. Byl zjištěn téměř čtyřicetiprocentní nárůst hodnot tvárnosti a meze kluzu, současně poklesla rychlost šíření trhliny. Přídavek 1 at. % Zr však již tento pozitivní vliv nemá. S přídavkem Zr byla pozorována změna typu lomu ze smíšeného (transgranulární / intergranulární) na transgranulární, což indikuje, že přídavek malého množství Zr vede ke zpevnění hranic zrn.

V [27] je popsáno mechanické legování malého množství Zr společně s B do slitiny Fe-40Al jakožto způsob výroby vysokopevnostní slitiny zachovávající si dobrou tvárnost i korozní a oxidační odolnost, což je přisuzováno schopnosti Zr a B zachytit uhlíkové nečistoty a zvýšit adhezi hranic zrn.

Morris et al. [42] popisují slitinu Fe-20Al-5Cr-0,5Zr. Přítomnosti chromu a rychlému ochlazení je přisuzováno, že v litém stavu se ve struktuře nevyskytují žádné částice sekundární fáze, legury jsou v tuhém roztoku. Tyto se objevují až po žhání za teplot nad 700 °C jakožto disperze velmi jemných pomalu rostoucích koherentních precipitátů. Mechanické vlastnosti této slitiny jsou zřejmé z obrázku 9. Obr. 9A ukazuje závislost meze kluzu na teplotě při deformační rychlosti  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Hodnoty je možné porovnat s binárními slitinami. Při teplotách nad 400 °C všechny slitiny vykazují prudký pokles meze kluzu. Ačkoliv za nižších teplot je kvaternární slitina méně pevná, v teplotním rozsahu 600 až 800 °C vykazuje oproti slitině Fe-20Al zpevnění. Na obrázku 9B jsou vyneseny závislosti meze kluzu na rychlosti deformace za teploty 700 °C, je možné si povšimnout, že při nižší rychlosti deformace ( $< 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) vykazuje kvaternární slitina

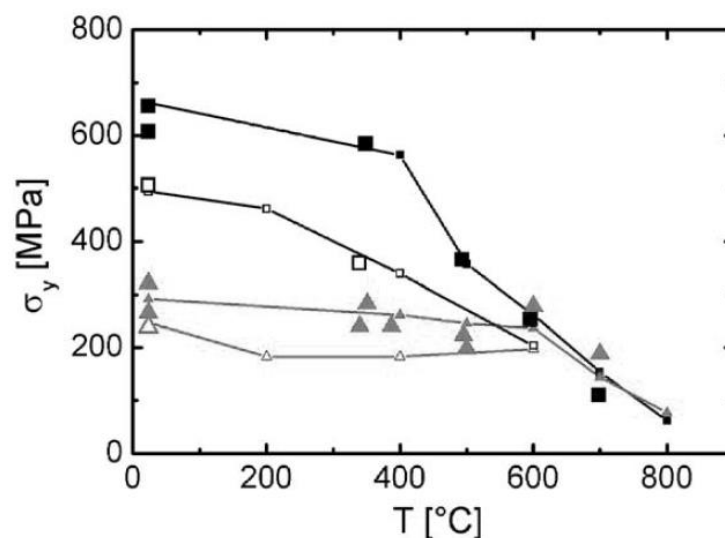


nejvyšší hodnoty meze kluzu a tyto klesají výrazně pomaleji než v případě binární slitiny Fe-30Al.



Obr. 9: Vliv teploty na hodnoty meze kluzu (deformační rychlost  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ); Vliv deformační rychlosti na hodnoty meze kluzu za teploty  $700^\circ\text{C}$  [42].

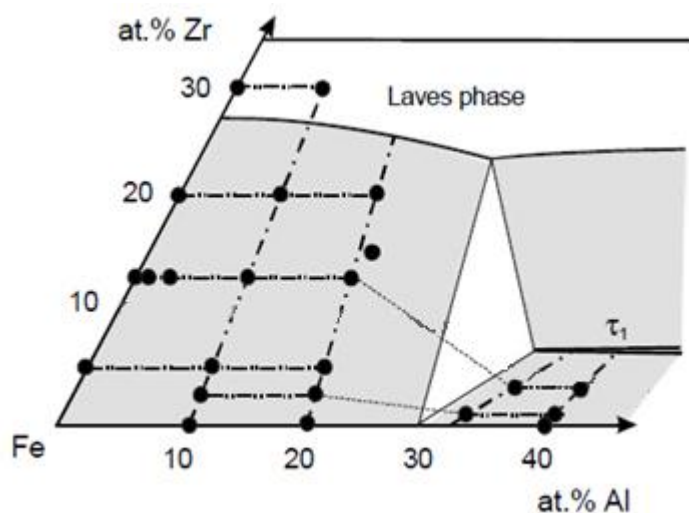
Vliv přídavku Zr na strukturu slitin obsahujících 10, 20 a 40 at. % Al byl sledován v [32]. V litém stavu vedl přídavek Zr do slitin obsahujících 10 a 20 at. % Al ke tvorbě primární matrice Fe-Al se zbytkovým eutektikem tvořeným  $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr} + \alpha\text{-Fe(Al)}$ , které bylo přednostně vyloučeno po hranicích zrn. Při vyšší koncentraci Zr vznikala primárně Lavesova fáze se zbytkovým eutektikem. Tepelné zpracování vedlo k rozpadu eutektika. Ve slitině Fe-37,7Al-5,6Zr po tepelném zpracování byla pozorována matrice  $\tau_1$  s dendrity fáze FeAl. Mechanickými vlastnostmi slitin obsahujícími 2,5 at. % Zr a 10, resp. 20 at. % Al od pokojových teplot do  $700^\circ\text{C}$  se tatáž skupina autorů zabývá v [37]. Zjištěné závislosti napětí na mezi kluzu na teplotě a složení jsou zřejmé z obrázku 10. Přídavek 2,5 at. % Zr vedl v testovaném rozsahu teplot k nárůstu meze kluzu; slitiny s vyšší koncentrací hliníku vykazovaly vyšší hodnoty smluvního napětí na mezi kluzu.



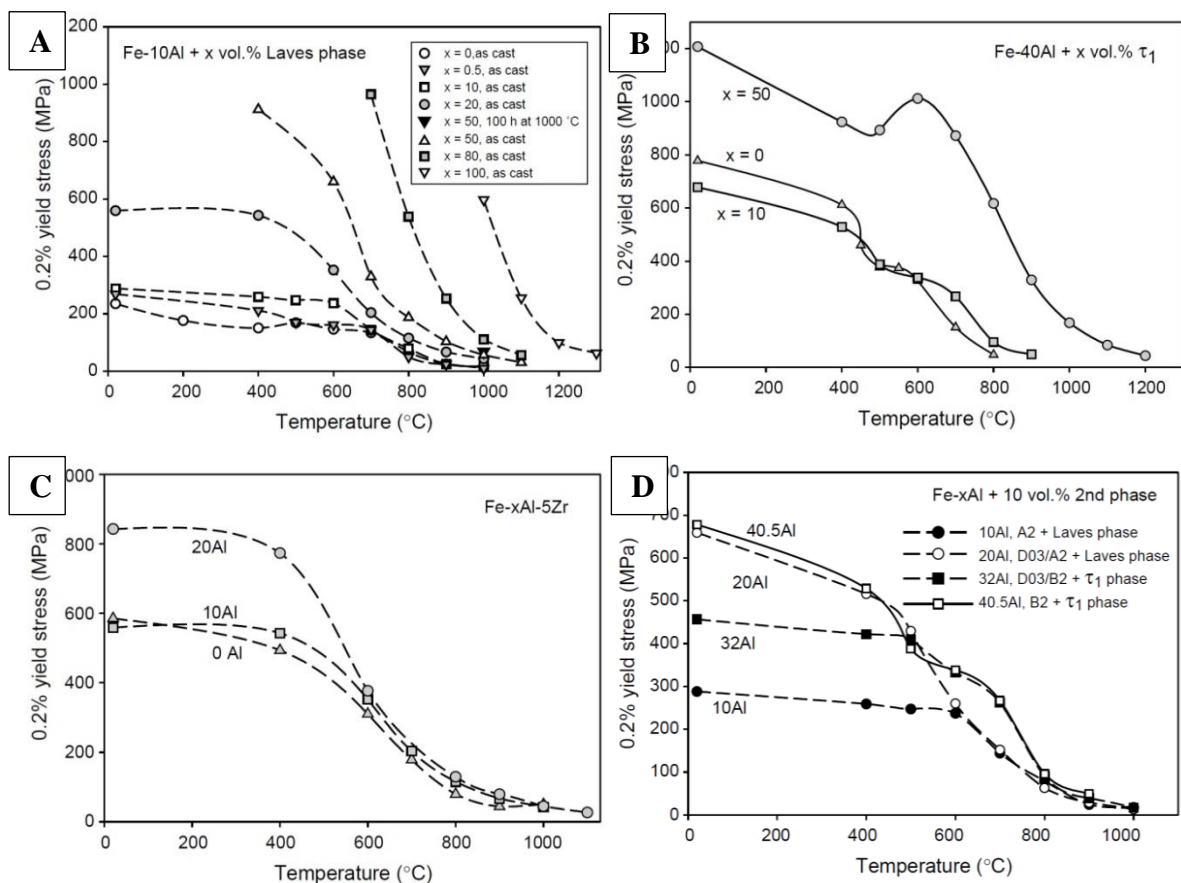
Obr. 10: Teplotní závislost meze kluzu v tlaku slitin Fe10Al (prázdné trojúhelníky), Fe10Al2.5Zr (vyplněné trojúhelníky), Fe20Al (prázdné čtverce) a Fe20Al2.5Zr (plné čtverce) [37].

Mikrostruktura, mechanické vlastnosti a korozní odolnost rozsáhlejšího souboru slitin (Obr. 11) byly později publikovány v [41]. Vliv složení slitin na hodnoty smluvní meze kluzu je zachycen na obrázku 12. Z obr. 12A je zřejmý nárůst hodnot smluvní meze kluzu s podílem vyloučené Lavesovy fáze, což jednoznačně svědčí o zpevňujícím vlivu Lavesovy fáze. Dále je zřejmá teplotní závislost smluvní meze kluzu, která s teplotou klesá a s rostoucím podílem Lavesovy fáze je strmější. Obdobná závislost byla pozorována i pro slitiny s dvacetiprocentní koncentrací Al. Obrázek 12B ukazuje nárůst meze kluzu slitiny Fe-40Al v litém stavu s rostoucím podílem fáze  $\tau_1$  ve struktuře. Lze si povšimnout, že všechny tři testované slitiny vykazují anomální chování za teplot kolem 400 až 600 °C. Zatímco mez kluzu slitin s nízkým podílem fáze  $\tau_1$  prudce klesá při překročení teploty 400 °C, u slitiny s vysokým podílem fáze  $\tau_1$  dochází k nárůstu hodnot meze kluzu nad teplotou 500°C s lokálním maximem při 600 °C. Tento jev nebyl doposud vysvětlen. Vliv nárůstu koncentrace Al při precipitaci Lavesovy fáze je zřejmý z obr. 12C, kde jsou vyneseny hodnoty meze kluzu slitin legovaných 5 at. % Zr. S rostoucí koncentrací Al se mění typ uspořádání atomů v mřížce z neuspořádaného stavu A2 ( $\alpha$ -Fe(Al)) přes uspořádaný stav D0<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>Al) až po B2 (FeAl). Kritické koncentrace Al, při nichž dochází ke změně uspořádání, závisí na teplotě. Společně s tímto vede nárůst koncentrace hliníku také ke změně precipitující sekundární fáze z Lavesovy fáze na fázi  $\tau_1$ , která se ve struktuře začíná objevovat při 28% koncentraci Al. Z obr. 12C je zřejmý silný vliv koexistence

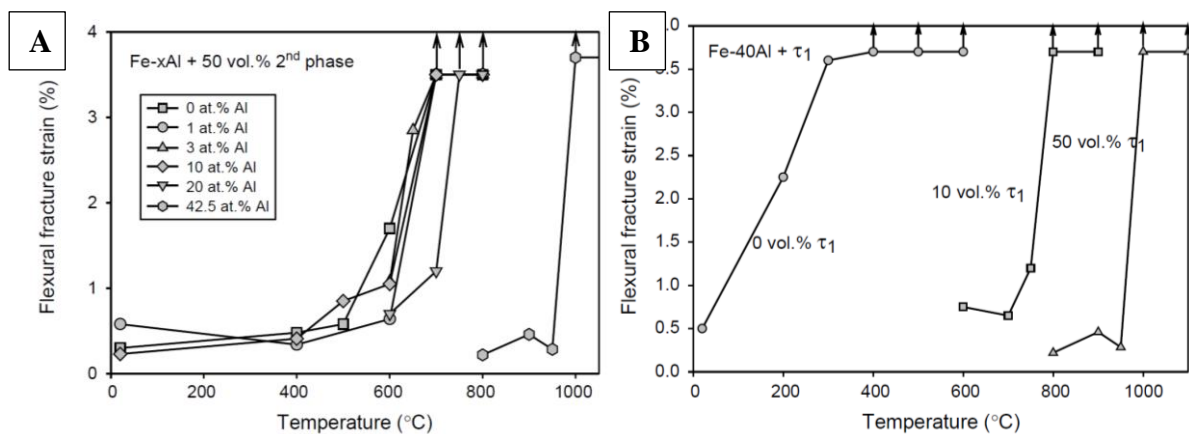
A2+D0<sub>3</sub> uspořádání za teplot pod 600 °C. Při teplotách nad 600 °C, kdy všechny tři testované slitiny obsahují již jen neuspořádanou matici A2, je možné pozorovat jen nepatrné rozdíly v hodnotách smluvní meze kluzu, což svědčí o pouze nepatrném vlivu vytvrzení tuhého roztoku v důsledku rostoucí koncentrace Al. V obr. 12D jsou vyneseny hodnoty smluvní meze kluzu série dvoufázových slitin obsahujících 10 % sekundární fáze. Zde se kromě typu uspořádání fáze Fe-Al mění typ sekundární fáze. Nahrazení Lavesovy fáze fází  $\tau_1$  vede k nárůstu pevnosti za teplot 600 a 700 °C, avšak za teplot nad 800 °C vykazují obě fáze shodný zpevňující efekt. Je nutné však poznamenat, že pro získání stejného množství sekundární fáze je v případě fáze  $\tau_1$  zapotřebí výrazně menšího množství Zr, jelikož obsah Zr v  $\tau_1$  fázi je oproti Lavesově fázi přibližně třikrát nižší (cca 8 at. % oproti 24). Vliv koncentrace Al na BDDT při konstantním podílu sekundární fáze je zřejmý z obrázku 13A. U prvních pěti slitin je sekundární fází Lavesova fáze, u slitiny s koncentrací 42,5 at. % Al je sekundární fází  $\tau_1$ . BDDT se s rostoucím obsahem Al posouvá do vyšších teplot. Obr. 13B ilustruje závislost BDDT na podílu sekundární fáze. I v tomto případě lze pozorovat nárůst BDDT do vyšších teplot s rostoucím podílem sekundární fáze.



Obr. 11: Část isothermálního řezu fázovým diagramem Fe-Al-Zr, kde jsou vyznačena složení slitin zkoumaných v [41].



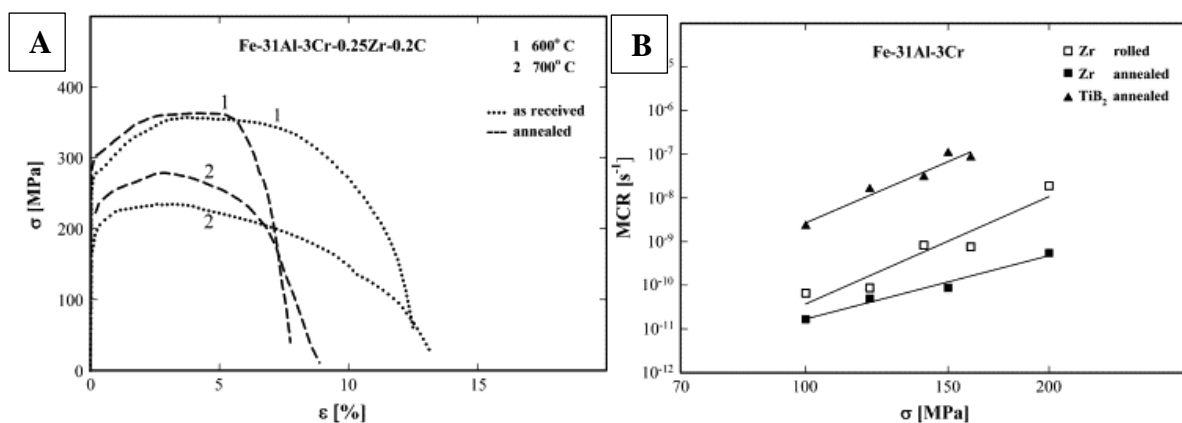
Obr. 12: Závislost meze kluzu v tlaku v na teplotě; A) vliv množství Lavesovy fáze ve slitinách v litém stavu obsahujících 10 at. % Al; B) vliv podílu fáze  $\tau_1$  ve slitinách obsahujících 40 at. % Al; C) vliv koncentrace Al ve slitinách legovaných 5 at. % Zr; D) vliv stavu uspořádání fáze Fe-Al a sekundární fáze [41].

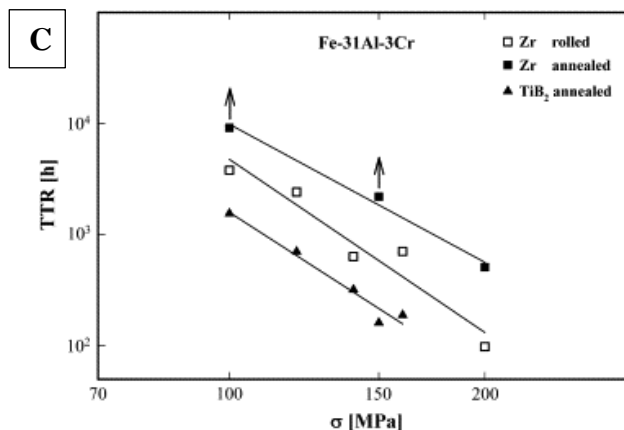


Obr. 13: A) Vliv koncentrace Al na BDTT ve slitinách obsahujících 50 obj. % sekundární fáze; B) vliv podílu sekundární fáze na BDTT ve slitinách obsahujících 40 at. % Al [41].

Vliv přídavku Zr v kombinaci s C na mechanické vlastnosti byl studován v [45; 46; 61]. Slitina Fe-31,5Al-3,5Cr legovaná 0,25 at. % Zr a 0,19 % C byla zkoumána ve stavu po

válcování (zakaleno do oleje z teploty 1000 °C) a po tepelném zpracování (1150 °C / 2 h s následným ochlazením na vzduchu) [45]. Ve struktuře byly identifikovány částice ZrC. Zjištěné mechanické vlastnosti jsou zřejmé z obr. 14. Na obr. 14A jsou deformační křivky získané při tlakových testech za teplot 600 a 700 °C. Z jejich průběhů je zřejmý nárůst meze kluzu a meze pevnosti po vyžehání (obzvláště za teploty 700 °C), tento nárůst je doprovázen značným snížením tvárnosti. Na obrázku 14B jsou vyneseny hodnoty MCR v závislosti na deformačním napětí. V porovnání se slitinou legovanou TiB<sub>2</sub> jsou rychlosti creepu výrazně nižší. Obrázek 14C obsahuje porovnání stejných slitin z hlediska TTR, tepelně zpracovaná slitina vykazuje oproti srovnávací slitině téměř o jeden řád vyšší hodnoty. Tento výrazný nárůst creepových charakteristik lze vysvětlit vytvrzením tuhého roztoku v kombinaci s precipitací velmi jemných částic ZrC. Creepové testy podobné slitiny s feritickou matricí (Fe-17,3Al-3,8Cr-0,3Zr-0,1C) jsou popsány v [61]. Vlivem poměru  $c_{Zr} / c_C$  se zabývá [46]. Tvorba Lavesovy fáze či ZrC závisí na poměrné koncentraci Zr a C. Je-li ve slitině nadbytek Zr ( $c_{Zr} / c_C > 1$ ), tvoří se primárně Lavesova fáze, při přebytku C je dominantní fází ZrC. Primární částice Lavesovy fáze a ZrC přispívají ke zpevnění blokováním pohybu hranic zrn, zatímco při creepu se uplatňují drobné částice metastabilních fází vznikajících v průběhu vysokoteplotní deformace. Podobné výsledky přinesly testy provedené na slitině Fe-30Al-0,35Zr-0,1B [62]. V základním stavu testovaná slitina obsahovala intergranulárně distribuované částice ZrB<sub>2</sub> a (Fe,Al)<sub>2</sub>Zr, v průběhu deformace došlo k precipitaci drobných částic obsahujících Zr distribuovaných uvnitř zrn. Tyto částice se významně podílely na navýšení creepových charakteristik.





Obr. 14: A) Křivky napětí v závislosti na deformaci válcovaného a žíhaného materiálu za teplot 600 a 700 °C; B) porovnání hodnot MCR na napětí pro creepové testy realizované za teploty 600 °C; C) Porovnání hodnot TTR [45].

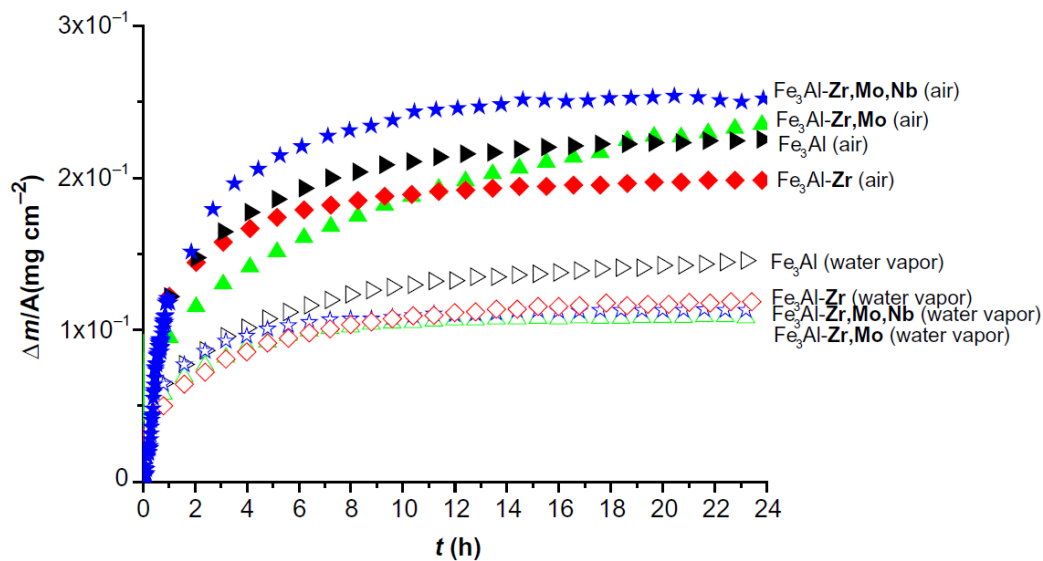
### 2.3.3 Vliv přídavku Zr na oxidační a korozní odolnost

Aluminidy železa se dostaly do popředí zájmu především díky své mimořádné odolnosti vůči vysokoteplotní oxidaci. Jsou-li exponovány korozivnímu prostředí, vytváří na povrchu bariérovou vrstvičku, která účinně zpomaluje průběh další oxidace. V binárních slitinách je pro tvorbu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a potlačení tvorby oxidů železa limitní koncentrace Al 16 až 18 at. % [7-12].

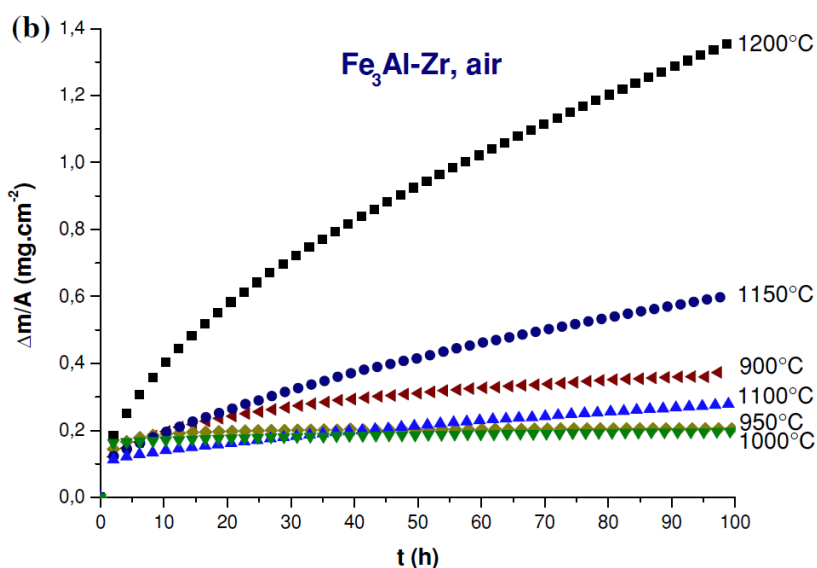
V literatuře je často diskutován pozitivní vliv malého množství reaktivních prvků, tedy i zirkonia, na oxidační a korozní vlastnosti slitin obsahujících Al či Cr (tzv. REE – Reactive Element Effect). Reaktivními elementy jsou myšleny prvky, které mají ke kyslíku vyšší afinitu než prvek podílející se na tvorbě bariérové vrstvy. Odolnost vůči oxidaci je v aluminidech železa snižována především v důsledku odlupování protektivní vrstvy [12; 63; 64].

V [65] byl popsán pozitivní vliv přídavku 0,1 hm. % Zr a 0,05 hm. % B do slitiny Fe-15,9 hm. % (28 at. %)Al-5,0 hm. % Cr na adhezi bariérové vrstvy. Tento pozitivní vliv Zr byl dokumentován pouze pro teploty překračující 900 °C, což může být vysvětleno nižší mobilitou Zr ve slitině za nižších teplot. V korozním prostředí obsahujícím síru se přídavek Zr ukázal jako efektivní proti segregaci síry na fázovém rozhraní mezi materiálem a ochranou oxidickou vrstvou. Pint et al. [66] se zabývali vlivem různého oxidačního prostředí na korozi obdobných slitin (Fe-28Al-5Cr) s a bez 0,1 at. % Zr. Slitina

s přidavkem Zr opět ve všech testovacích korozních prostředích za teplot  $\geq 1000$  °C vykazovala výrazně nižší hmotnostní přírůstky. Nejvýrazněji se příznivý vliv Zr projevil po expozici na vzduchu za teploty 1100 °C. U obdobné slitiny s polovičním přidavkem Zr (Fe-28Al-5Cr-0,05Zr) byl zkoumán vliv vlhkosti vzduchu [67]. Obr. 15 ukazuje vliv legur (Zr, Mo, Nb) na kinetiku oxidace za teploty 950 °C v suchém a vlhkém vzduchu. Zatímco ve vlhkém vzduchu vykazují všechny dopované slitiny pokles korozní rychlosti, v suchém vzduchu došlo k poklesu korozní rychlosti pouze u slitiny dopované malým množstvím Zr. Obecně lze říci, že korozní rychlosti jsou výrazně nižší ve vlhkém vzduchu. Zatímco oxidická vrstva nedopované slitiny vykazovala značné odlupování, slitina obsahující malé množství Zr byla pokryta kontinuální uniformní oxidickou vrstvou bez známek odlupování. Detailní studie vlivu Zr na oxidační vlastnosti této slitiny je popsána v [68; 69]. Na slitinách dopovaných Zr byla pozorována oxidická vrstva se sloupovitými zrny namísto rovnoosých, která jsou typická pro nelegované aluminidy železa. Kinetika oxidace v závislosti na teplotě je zřejmá z obrázku 16. Při růstu teploty z 900 na 1000 °C rychlost oxidace klesá, při dalším zvyšování teploty postupně opět roste. Toto lze vysvětlit změnou fázového složení oxidické vrstvy, které se mění vlivem teploty. Za teplot kolem do 900 °C lze ve struktuře identifikovat kromě  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Při teplotě kolem 950 °C nastává fázová transformace z  $\theta \rightarrow \alpha$ , u slitin testovaných za teplot  $\geq 1000$  °C je oxidická vrstva tvořena pomaleji rostoucí modifikací  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s lepšími ochrannými účinky v důsledky pomalejší spotřeby Al. U vzorku dopovaného zirkoniem byly detekovány částice tetragonálního ZrO<sub>2</sub> nacházející se na rozhraní slitina/vrstva a vrstva/plyn. Segregace Zr byla prokázána též na hranicích zrn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Obr. 15: Časová závislost hmotnostního přírůstku slitin testovaných za izotermických podmínek v [67].



Obr. 16: Kinetika oxidace slitiny Fe-28Al5Cr-0,05Zr v závislosti na teplotě expozice [69].

Přídavek vyššího množství Zr do B2 slitiny (Fe-37Al-0,3Zr a Fe-37Al-0,8Zr) je popsán v [70]. Zde vedl přídavek Zr ke značnému snížení korozní odolnosti, pokles korozní rychlosti byl patrný pouze u materiálu Fe-37Al-0,8Zr testovaného při teplotě 1200 °C (viz tab. 3). V korozních produktech slitin dopovaných zirkoniem byly kromě  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> identifikovány ZrO<sub>2</sub> a Zr<sub>3</sub>O. Oxidy zirkonia vykazují tendenci rychlého růstu po hranicích zrn základního materiálu, což vede k rychlejší degradaci materiálu.

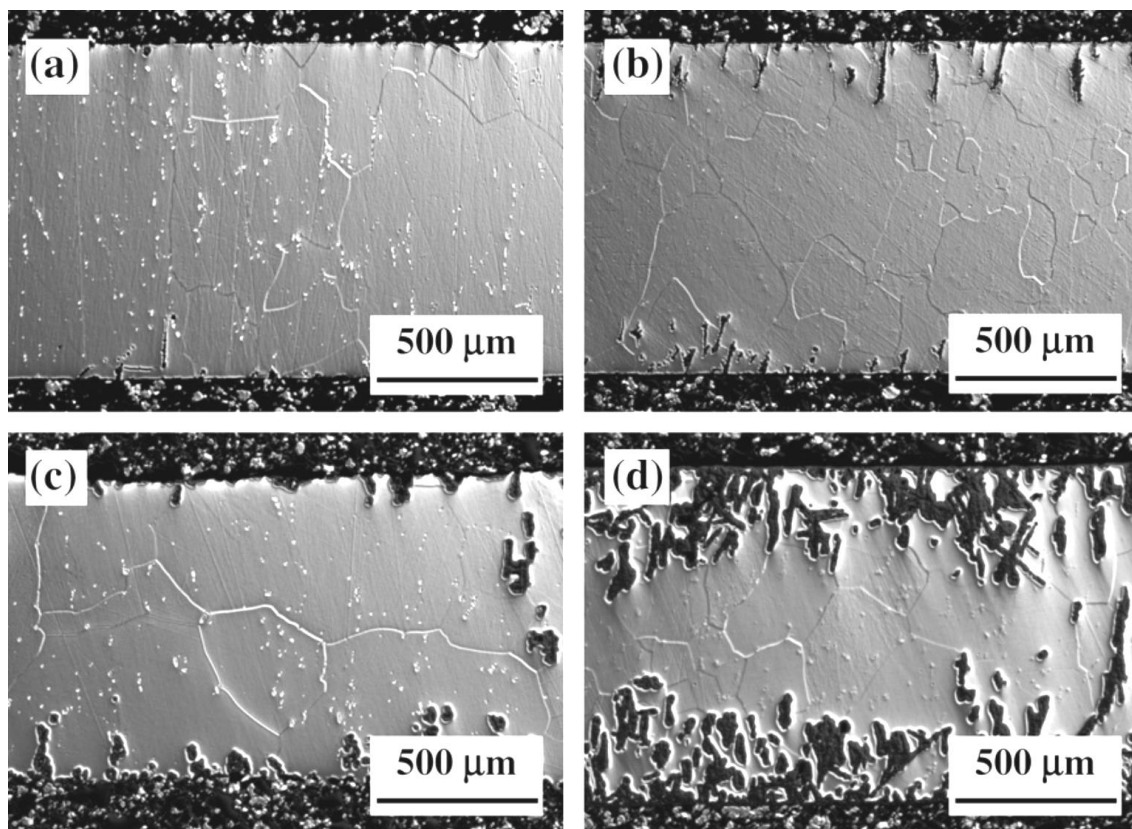


Tab. 3: Parabolické konstanty  $k_p$  [ $\times 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ] [70].

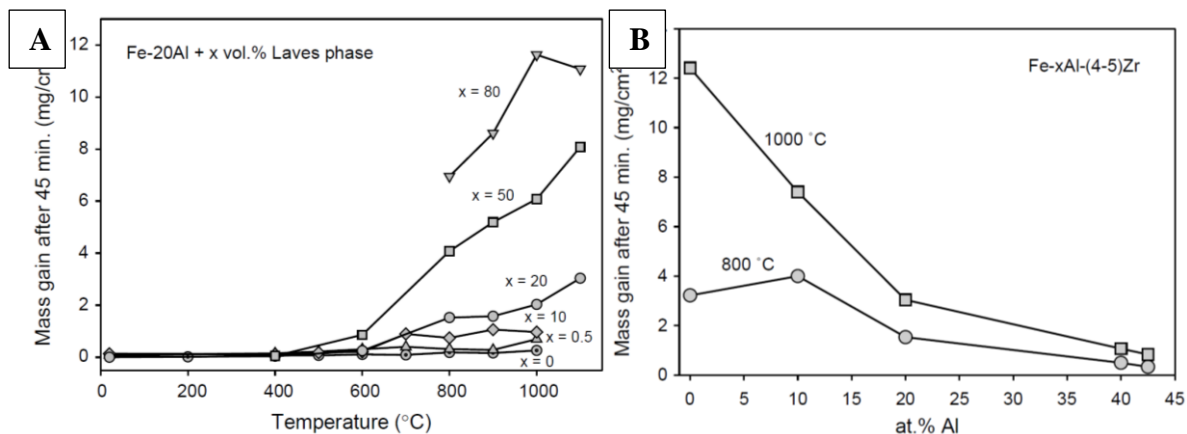
	1000 °C	1100 °C	1200 °C
<b>Fe-37Al</b>	4,2	99,5	1240
<b>Fe-37Al-0,1Y</b>	2,32	6,94	88,6
<b>Fe-37Al-0,1Y-0,2Zr</b>	172	52,7	429
<b>Fe-37Al-0,3Zr</b>	80,7	630	3250
<b>Fe-37Al-0,8Zr</b>	337	353	585

Hotař et al. [71] studovali korozní děje podobných slitiny s vyšším podílem Zr a C (Fe-29,7Al-3,8Cr-0,3Zr-0,2C a Fe-26,4Al-2,8Cr-0,2Zr-0,6C). Z jejich studie vyplývá, že navzdory dobré korozní odolnosti obou slitin za teploty 900 °C při růstu teploty nad 1000 °C obě slitiny podléhají rychlé oxidaci. U obou slitin docházelo k přednostní oxidaci částic bohatých na Zr (ZrC, LP), které se vyskytovaly především po hranicích zrn. Selektivní oxidace pronikala hlouběji do materiálu obsahujícího větší podíl ZrC. V tomto případě docházelo i k napadení matrice  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (viz obr. 17).

Na oxidační chování ternárních slitin legovaných zirkoniem se zaměřili i Stein et al. v [41]. Na obrázku 18 jsou závislosti hmotnostního přírůstku na složení slitin po 45 minutové expozici. Z obr. 18A je zřejmé, že s rostoucím podílem Lavesovy fáze (tedy s množstvím Zr) roste korozní rychlost. Tato se současně zvyšuje s teplotou. Ačkoliv malé množství Zr má pozitivní vliv na korozní odolnost, zvyšující se podíl Zr vede ke tvorbě  $\text{ZrO}_2$ , který narušuje bariérové účinky vrstvičky  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obr. 18B ilustruje závislost korozní rychlosti na množství hliníku s konstantním podílem Zr. Z průběhu křivek je zřejmý prospěšný vliv hliníku na korozní odolnost při krátkodobé expozici.



Obr. 17: LOM snímky napadení materiálů testovaných v [71]. A)  $\text{Fe-Al-Cr-0,3Zr-0,2C}$  /  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  /  $1000\text{ h}$ ; b)  $\text{Fe-Al-Cr-0,2Zr-0,6C}$  /  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  /  $1000\text{ h}$ ; c)  $\text{Fe-Al-Cr-0,3Zr-0,2C}$  /  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  /  $500\text{ h}$ ; d)  $\text{Fe-Al-Cr-0,2Zr-0,6C}$  /  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  /  $1000\text{ h}$ .



Obr. 18: A) Hmotnostní přírůstek slitin  $\text{Fe-20Al}_x\text{Zr}$  v závislosti na teplotě; B) Hmotnostní přírůstek slitin  $\text{Fe-xAl-(4-5)Zr}$  v závislosti na koncentraci Al [41].

### 3. Materiály a metody použité v experimentu

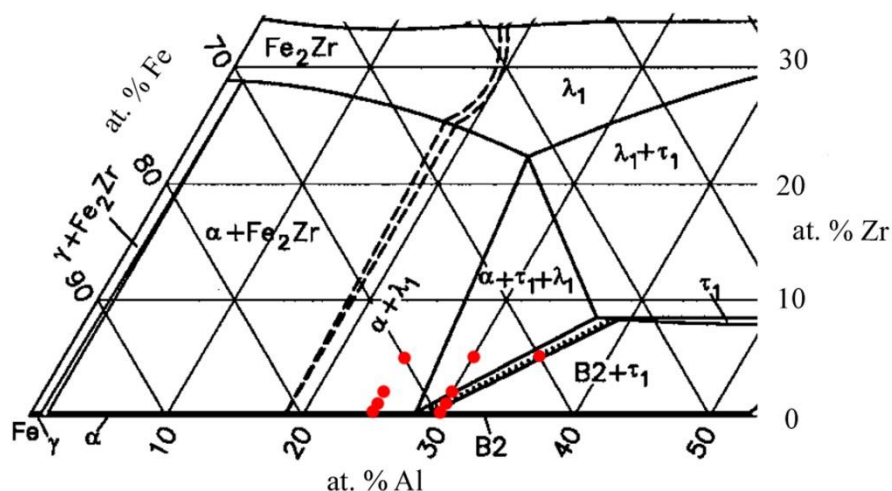
#### 3.1 Materiály a tepelné zpracování

Vakuovým odléváním byly připraveny vzorky materiálů na bázi Fe-Al-Zr. Rozměr odlitků činil cca 20 x 40 x 150 mm. Slitiny byly odlity ve VŠB - TU Ostrava (prof. Ing. Ivo Schindler). Chemické složení jednotlivých materiálů bylo stanoveno pomocí GDOES Spectruma a je uvedeno v tab. 4 a znázorněno v části ternárního diagramu na obr. 19. Průměrné koncentrace technických nečistot pocházejících ze surového základního materiálu činí maximálně: 0,1 at.% Cr; 0,01 at.% B; 0,1 at.% Mn; 0,06 at.% C. Koncentrace Al a Zr byly voleny tak, aby vznikly tři linie (viz obr. 19). Dvě linie jsou s konstantním obsahem hliníku (25 a 30 at. %) a sledují vliv rozdílného množství zirkonia, třetí linie sleduje vliv rozdílných koncentrací hliníku při konstantním obsahu zirkonia 5 at. %.

Struktura i mechanické vlastnosti byly sledovány jak ve stavu po odlití, tak po tepelném zpracování. Tepelné zpracování bylo realizováno v elektrické odporové peci. Spočívalo v ohřevu na 1000 °C, výdrži po dobu 200 hodin a následném pomalém chladnutí na klidném vzduchu.

Tab. 4: Chemické složení zkoumaných slitin.

Slitina	Al [at.%]	Zr [at.%]	Fe [at.%]
25_0	25,7	0,3	Bal.
25_1	25,7	1,0	
25_2	25,5	2,0	
25_5	25,4	5,0	
30_0	29,3	0,4	
30_1	29,2	0,9	
30_2	28,9	1,9	
30_5	30,1	5,2	
30_10	31,8	9,2	
35_5	35,5	5,2	



Obr. 19: Výřez ternárního diagramu Fe-Al-Zr při teplotě 1000 °C [50]. Koncentrace zkoumaných slitin jsou v diagramu vyznačeny červenými body.

### 3.2 Příprava vzorků

Vzorky pro metalografický rozbor byly připraveny standardním způsobem, jejich struktura byla pro optickou a elektronovou mikroskopii zviditelněna mechanicko-chemickým leštěním zásaditou koloidní suspenzí OP-S (Struers). Za účelem odstranění Beilbyho vrstvy byly vzorky pro EBSD finálně leštěny Ar iontovým svazkem (Fischione SEM-Mill 1060).

Vzorky o rozměrech 6 x 6 x 10 mm pro deformaci v tlaku byly odebrány longitudinálně z materiálu v litém stavu ve firmě Peroz pomocí elektroerozivního obrábění, zvláštní důraz byl kladen na planparallellost čtvercových podstav. Před mechanickými testy byl povrch vzorků vyleštěn. Pro tepelné zpracování byly vzorky zataveny do kapslí s inertní atmosférou a následně vyžehány.

Pro vysokoteplotní oxidační testy byly pomocí elektroerozivního obrábění připraveny válečky o průměru 7 mm a výšce 19 mm. Tyto vzorky byly před testy pečlivě vyleštěny brusným SiC papírem o hrubosti 1200 grit.

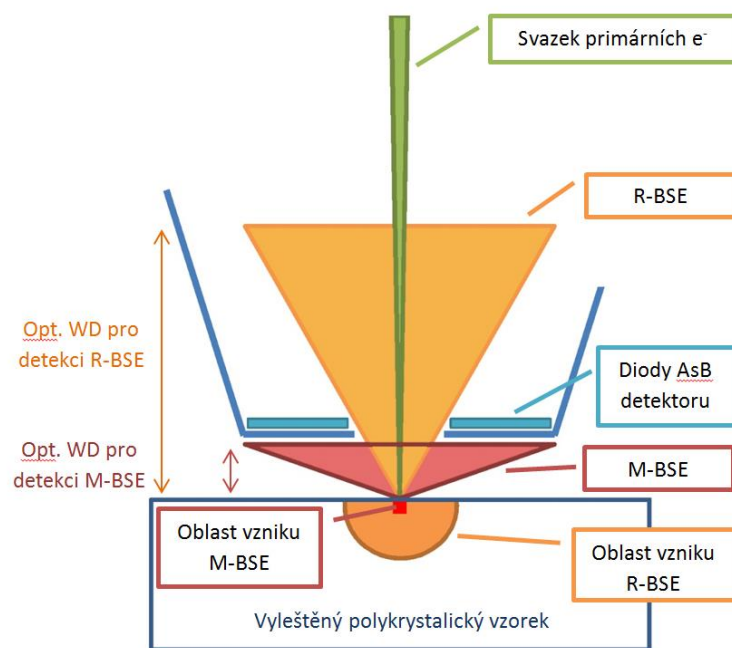
### **3.3 Experimentální metody**

#### **3.3.1 Světelná mikroskopie**

K prvotnímu náhledu na strukturu vzorků byl využit přímý světelný mikroskop (LOM) Carl Zeiss Axio Imager M2m. Ke zvýraznění kontrastu jednotlivých fází posloužil cirkulární diferenciální interferenční kontrast (C-DIC). Obraz zachycený mikroskopem byl pomocí 1,4 MPx CCD kamery AxioCam ICc1 převeden do PC. Digitální obraz byl zpracován v softwaru Zeiss AXIO Vision 4.8.2 a NIS Elements AR 3.1. LOM analýzy byly realizovány v Laboratoři analytických metod Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, TUL.

#### **3.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie**

Detailní studium struktury bylo realizováno na dvou rastrovacích elektronových mikroskopech (SEM). Zpočátku byly analýzy prováděny na SEM Tescan VEGA II XMU, pozdější analýzy byly realizovány na FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus. K zobrazení struktury zkoumaných slitin se ukázalo výhodné využívat signál nesený zpětně odraženými elektrony (BSE). K detekci BSE byl FE-SEM vybaven čtyř-kvadrantovým AsB detektorem umístěným na ústí tubusu. Dle zvolené pracovní vzdálenosti lze pomocí AsB detektoru zobrazit kontrast závisející na chemickém složení (R-BSE – žlutý kužel) nebo na různé orientaci krystalové mřížky (Mott-BSE – červený kužel) – viz obr. 20 [72]. Analýzy na SEM Tescan byly realizovány v laboratoři GQD1 firmy ŠkodaAuto v Mladé Boleslavi; analýzy na FE-SEM Zeiss byly provedeny v Laboratoři analytických metod Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, TUL.



Obr. 20: Separace signálu neseného BSE změnou pracovní vzdálenosti. Při větší pracovní vzdálenosti převládá chemický kontrast pocházející od rozdílného protonového čísla, zatímco při menší pracovní vzdálenosti je kontrast důsledkem změn orientace krystalové mřížky [72].

### 3.3.3 Energiově-disperzní rentgenová analýza

Energiově disperzní analýzy (EDS) byly prováděny simultánně se SEM analýzami. SEM Tescan VEGA byl vybaven energiově-disperzním detektorem charakteristického RTG záření Bruker XFlash 4010 s ovládacím SW Quantax. FE-SEM Zeiss Ultra Plus disponoval EDS OXFORD X-Max 20 ovládaným prostřednictvím SW INCA a AZtec. Pro kvalitativní a kvantitativní analýzy lokálního chemického složení byly využity módy point, line a mapping.

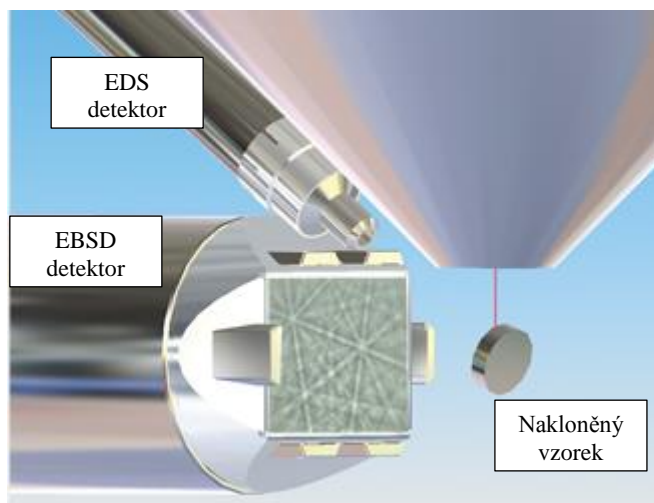
### 3.3.4 Korelativní mikroskopie

Korelativní mikroskopie je metoda umožňující propojit obrazová data získaná pomocí metod LOM a SEM. Umožňuje tedy simultánní zobrazení zvolené oblasti na vzorku oběma metodami a spojení výhod jak optické, tak elektronové mikroskopie [73]. K přenosu vzorku posloužil speciální držák kompatibilní s oběma mikroskopy, korelace

dat byla provedena semiautomaticky v programu Axio Vision pomocí SW modulu Shuttle and Find.

### 3.3.5 Difrakce zpětně odražených elektronů

Pro krystalografickou charakterizaci fází ve zkoumaných materiálech byl využit FE-SEM Zeiss ULTRA Plus osazený EBSD detektorem OXFORD Nordlys Nano ovládaný SW Chanell 5 a AZtec. EBSD analýzy byly prováděny na iontově vyleštěných metalografických výbrusech pod náklonem  $70^\circ$  vůči primárnímu elektronovému svazku (viz **Obr. 21**). V důsledku difrakce zpětně odražených elektronů vznikají na fluorescenčním stínítku EBSD detektoru tzv. Kikuchiho obrazce charakterizující mřížku a její orientaci v krystalických materiálech. Pro náhled struktury nakloněných vzorečků byl využíván čtyřdiodový detektor dopředu odražených elektronů (FSD). Pomocí FSD detektoru lze získat náhled na strukturu v chemickém (horní pár diod) či topografickém (dolní pár diod) kontrastu. Pro realizaci EBSD analýz byly využity databáze EBSP HKL a NIST; jelikož se v těchto databázích nevyskytovaly ternární fáze C14 LP a  $\tau_1$ , byla za tímto účelem vytvořena v SW HKL Twist vlastní databáze na základě dat dostupných ze Springer Materials - The Landolt-Börnstein Database [74]. Pro identifikaci fází byl využit režim Phase ID, pro stanovení orientace zrn byl využit režim mapování s následnou generací Eulerových map, IPF map či pólových obrazců. Orientace mřížek fází jsou udávány pomocí Eulerových úhlů.



Obr. 21: Schéma uspořádání v komoře SEM při EBSD analýze.

### **3.3.6 RTG fázová analýza**

Korozní produkty vysokoteplotních oxidačních testů byly identifikovány pomocí difrakce RTG záření. Měření bylo uskutečněno na XRD SEIFERT s lampou využívající záření Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.1544$  nm). Difrakční maxima příslušející jednotlivým identifikovaným fázím byla označena pomocí speciálních symbolů. XRD bylo realizováno doc. Danišem na pracovišti Katedry fyziky kondenzovaných látek MFF UK.

### **3.3.7 Měření objemové tvrdosti**

Objemová tvrdost byla měřena metodou dle Vickerse [75] s použitým zatížením 2 kg. K měření byl použit (mikro)tvrdoměr Zwick 3212 na Katedře materiálu, FS - TUL. Tvrdost byla měřena na metalografických výbrusech v deseti bodech, z naměřených hodnot byly vypočteny průměrné hodnoty a směrodatné odchylky.

### **3.3.8 Vysokoteplotní zkouška v tlaku**

Vysokoteplotní tlakové zkoušky byly provedeny na zařízení INSTRON 1186 za teplot 600, 700, 800 a 880 °C při rychlosti deformace  $1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Teplota během testu byla udržována s přesností 3 °C. Ze získaných křivek napětí-deformace byly určeny hodnoty smluvní meze kluzu ( $\sigma_{0,2}$ ) a meze pevnosti ( $\sigma_{\max}$ ). Tlakové testy byly realizovány doc. Králem na Katedře fyziky materiálu Univerzity Karlovy.

### **3.3.9 Vysokoteplotní oxidační testy**

Vzorečky pro oxidační testy ve formě válečků o průměru 7 mm a výšce 19 mm byly vyrobeny elektroerozivním obráběním, jejich povrch byl před testy pečlivě vyleštěn brusným papírem o drsnosti 1200. Cyklické oxidační testy probíhaly v elektrické odporové peci za teploty 900 °C. Chladnutí a ohřev vzorků mezi jednotlivými cykly probíhalo velmi pomalu v peci, aby bylo minimalizováno odlupování vrstviček oxidů v důsledku teplotní dilatace. Vzorky byly zváženy před testy, po 25, 50, 100, 200, 300, 400 a 500 hodinách, ze zjištěných hodnot byly vypočteny hmotnostní přírůstky vztažené na jednotku plochy. Míra



odolnosti vůči vysokoteplotní oxidaci je udána prostřednictvím parabolické hmotnostní konstanty ( $k_p$ ). Hodnota  $k_p$  byla vypočtena z parabolického zákona dle vztahu

$$(\Delta m/A)^2 = k_p t \quad (1),$$

kde  $\Delta m$  [mg] je hmotnostní přírůstek,  $A$  [cm<sup>2</sup>] je plocha vzorku,  $t$  [s] je čas. Hodnoty  $k_p$  byly kalkulovány od  $t = 200$  h.

## 4. Výsledky

### 4.1 Struktura slitin

Struktura slitin byla zkoumána na v litém stavu a po tepelném zpracování (žihání za teploty 1000 °C po dobu 200 hodin s následným chladnutím na klidném vzduchu). Ke studiu struktury se ukázaly nejvhodnější snímky pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem v chemickém kontrastu (pomocí AsB detektoru) doplněné energiově-disperzní chemickou analýzou a difrakcí zpětně odražených elektronů.

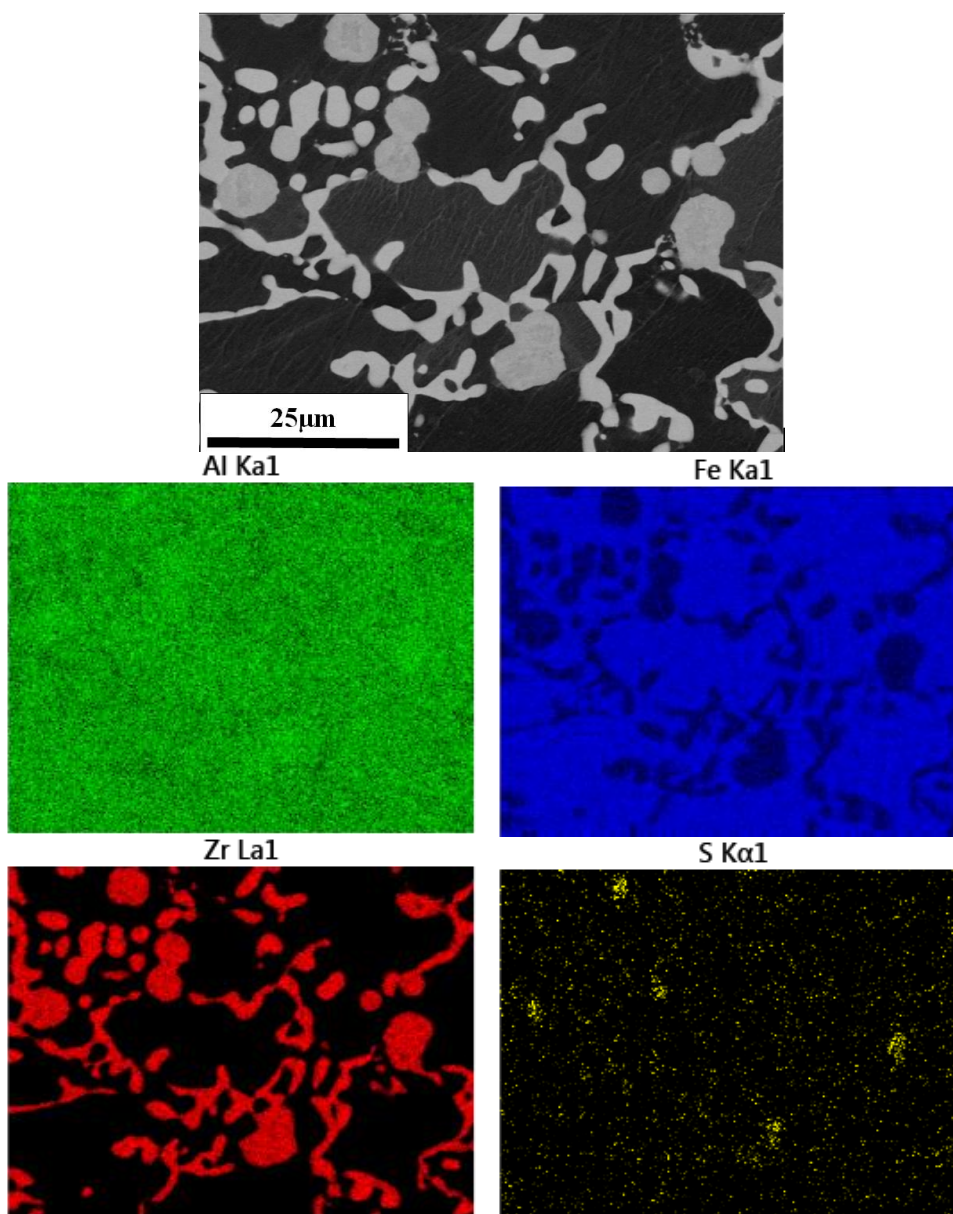
Pro identifikaci fází byly zvoleny následující metody:

**EDS mapping** – obr. 22. Na obrázku 22 je AsB snímek struktury slitiny 25\_5 po tepelném zpracování a příslušné EDS mapy ukazující distribuci Fe, Al, Zr a S. Za povšimnutí stojí, že maxima výskytu síry odpovídají výskytu kulatých částic.

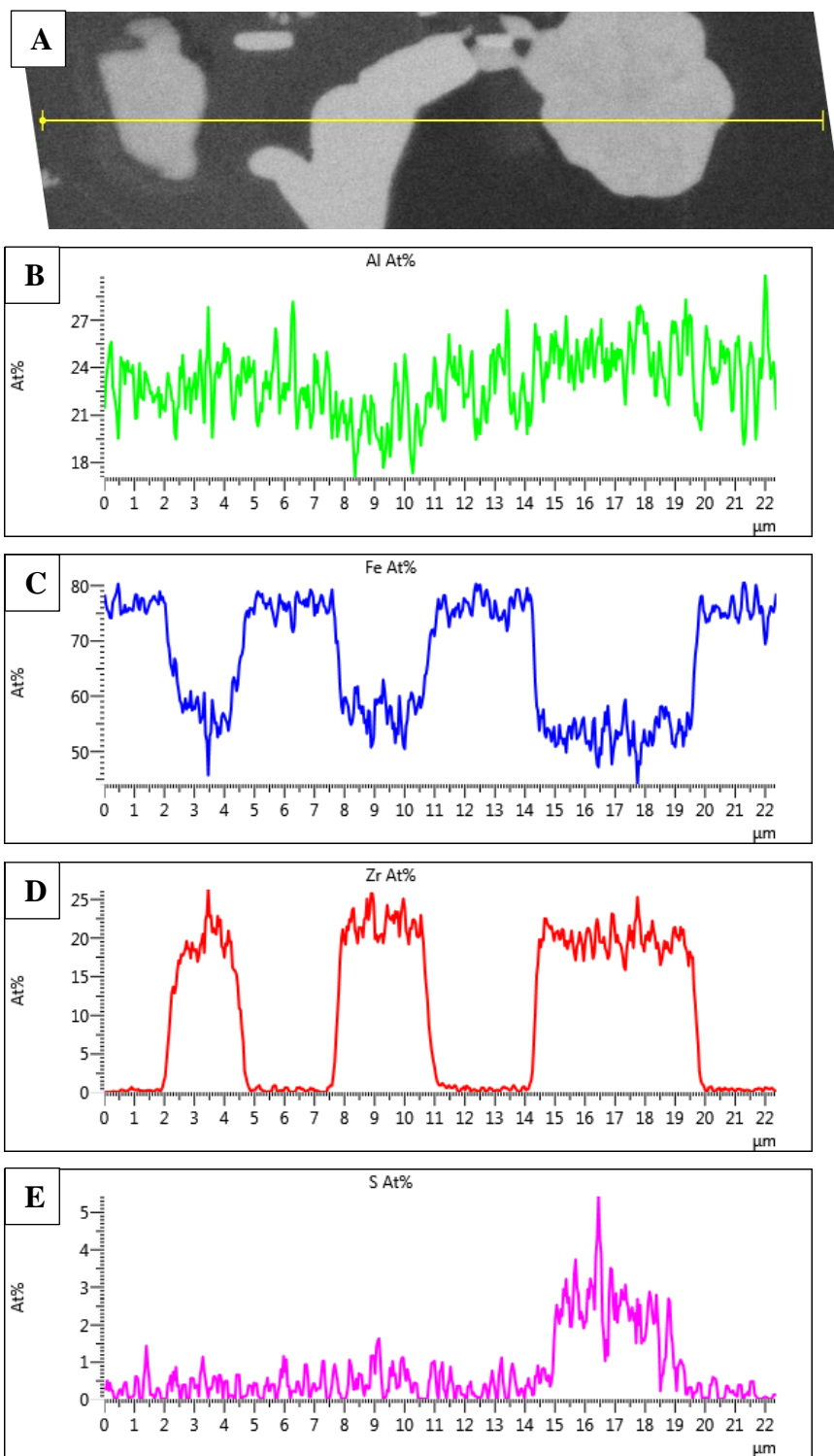
Další metodou ilustrovanou na obr. 23 je **kvantitativní liniová analýza**. Tato metoda ukazuje koncentrační průběh prvků podél zvolené linie. V tomto případě se jedná o slitinu 25\_2 po tepelném zpracování, linie byla zvolena přes oba typy vyskytujících se částic (dvě podlouhlé a jednu kulatou). Při průběhu linie přes kulatou částici je zřejmý nárůst koncentrace síry o přibližně 3 at. %.

Komplexní metodu fázové analýzy poskytuje **Phase ID**, který je ilustrován na obr. 24 a 25. Spočívá v kombinaci bodové EDS analýzy se simultánní akvizicí EBSD obrazců ve zvolených místech. Na základě EDS analýzy jsou v databázi vyhledány fáze s vhodným chemickým složením, z nichž je pak dle Kikuchiho linií určena fáze s odpovídající krystalografií včetně stanovení orientace mřížky v prostoru. Na obr. 24 je takto provedena bodová analýza fází vyskytujících se ve slitině 30\_5 po tepelném zpracování. Z porovnání spekter na obr. 24B (žluté a tmavě modré spektrum) je zřejmé, že světlá podlouhlá a světlá kulatá částice mají velmi podobné chemické složení (viz tab. 5). Na obr. 25 jsou EBSD obrazce sejmuté z oblastí vyznačených v obr. 24. EBSD analýza odhalila, že kulatá a podlouhlá částice LP se liší strukturně. Mřížka podlouhlé částice odpovídá hexagonální C14 LP, zatímco kulatá částice má mřížku kubickou C15 LP.

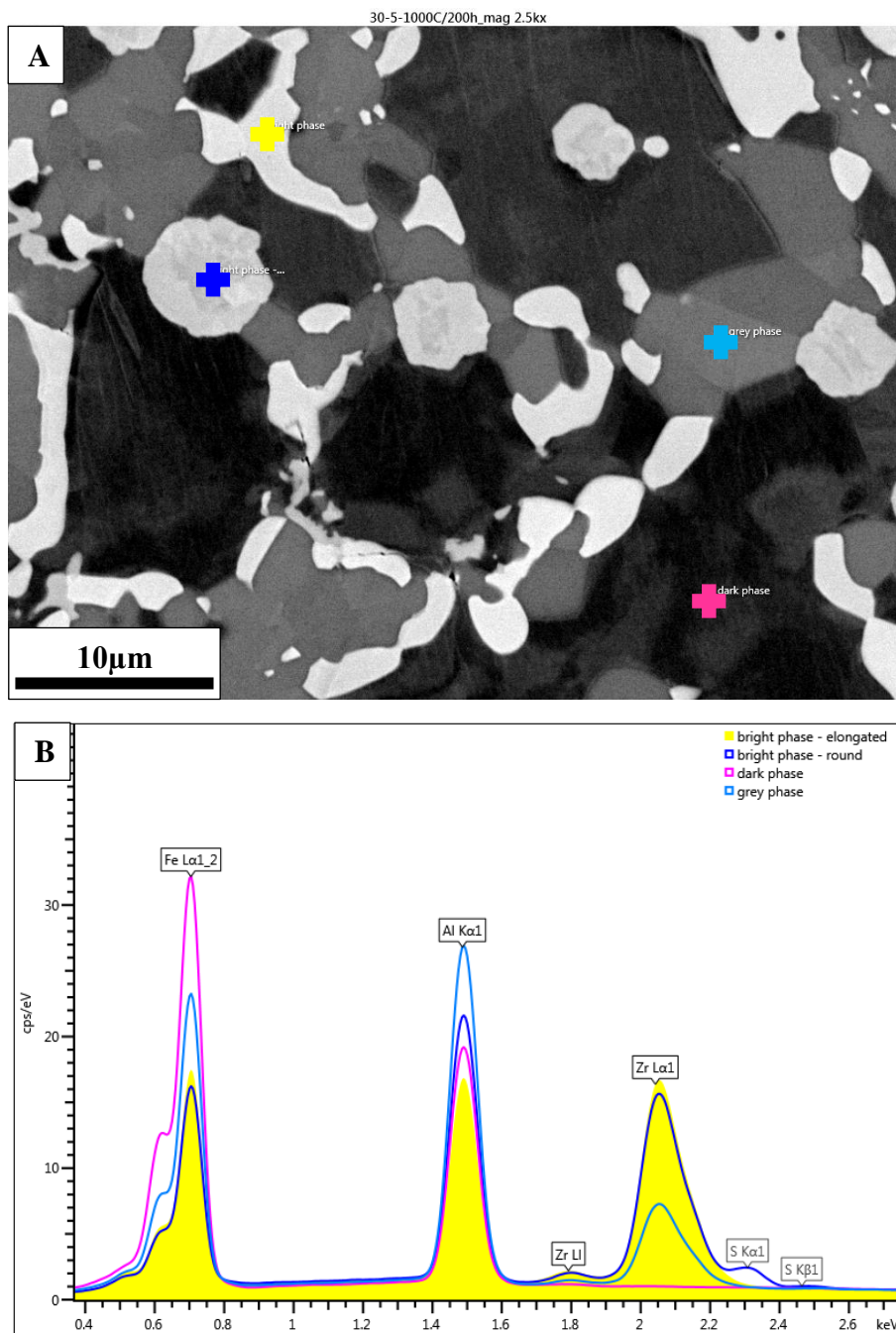
**Bodovou EBSD analýzu** lze využít také pro určení orientace mřížek. Na obr. 26 jsou takto analyzovány tři fáze vyskytující se ve struktuře slitiny 25\_0 po tepelném zpracování. Uprostřed je světlé jádérko (ZrC), které je obaleno šedou fází (C15 LP), kolem je matrice  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Z EBSD obrazců je zřejmé, že kubické mřížky  $\text{Fe}_3\text{Al}$  a C15 LP jsou koherentní (shodně orientované).



*Obr. 22: Slitina 25\_5 po tepelném zpracování. Náhled struktury v chemickém kontrastu pomocí AsB detektoru a příslušné EDS mapy ukazující distribuci Al, Fe, Zr a S. Tmavá fáze je matrice  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , světlé oblasti jsou tvořeny Lavesovou fází. Za povšimnutí stojí zvýšené koncentrace síry v oblasti výskytu kulatých částic.*



Obr. 23: 25\_2\_TZ, Liniová EDS analýza přes částice. A) AsB náhled s vyznačenou linií; B) Průběh koncentrace Al; C) Průběh koncentrace Fe; D) Průběh koncentrace Zr; E) průběh koncentrace S.

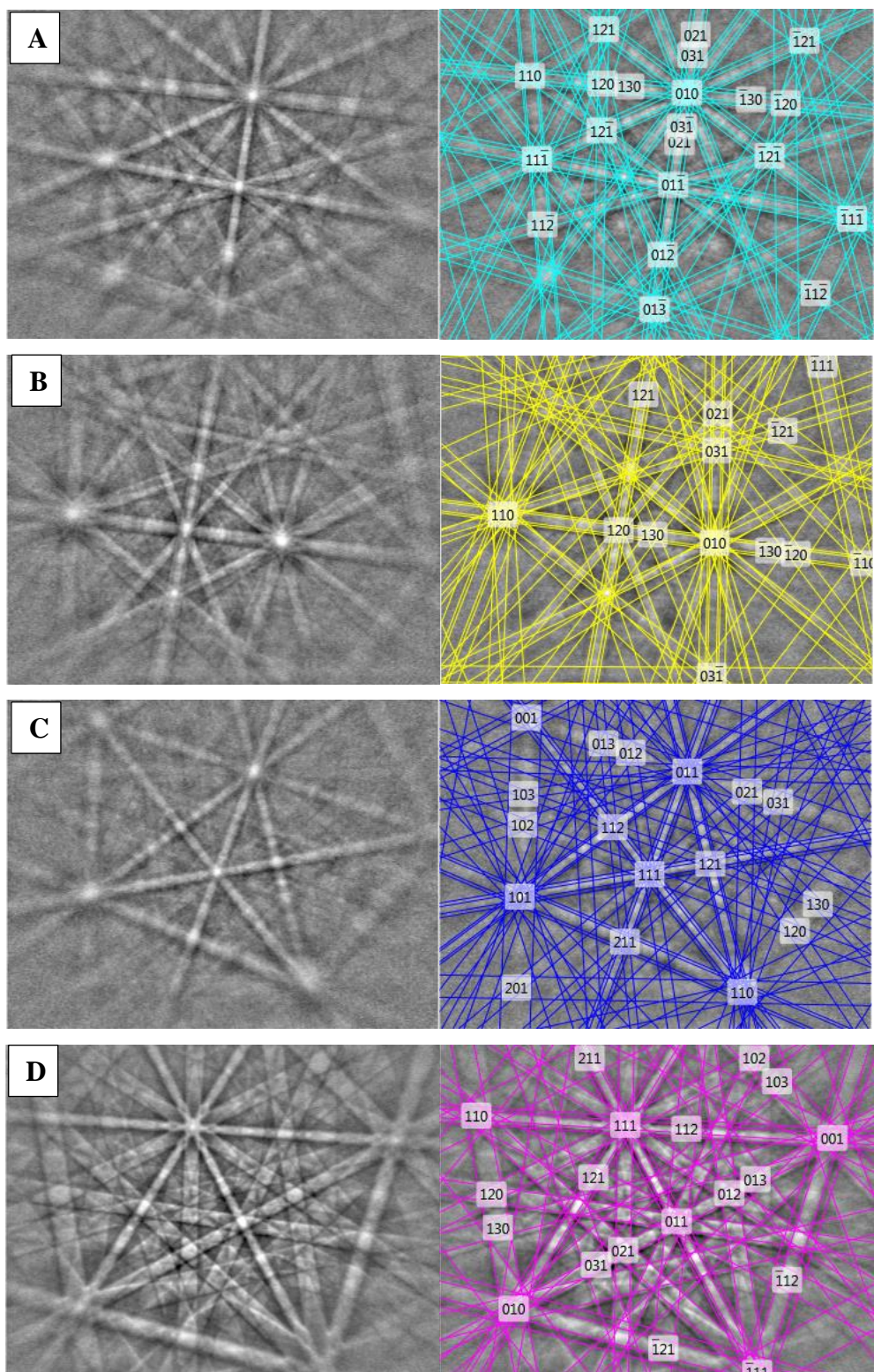


Obr. 24: Slitina 30\_5 po tepelném zpracování. A) Detailní náhled na strukturu pomocí AsB, body značí, kde byla provedena bodová Phase ID analýza; B) Porovnání příslušných EDS spekter;

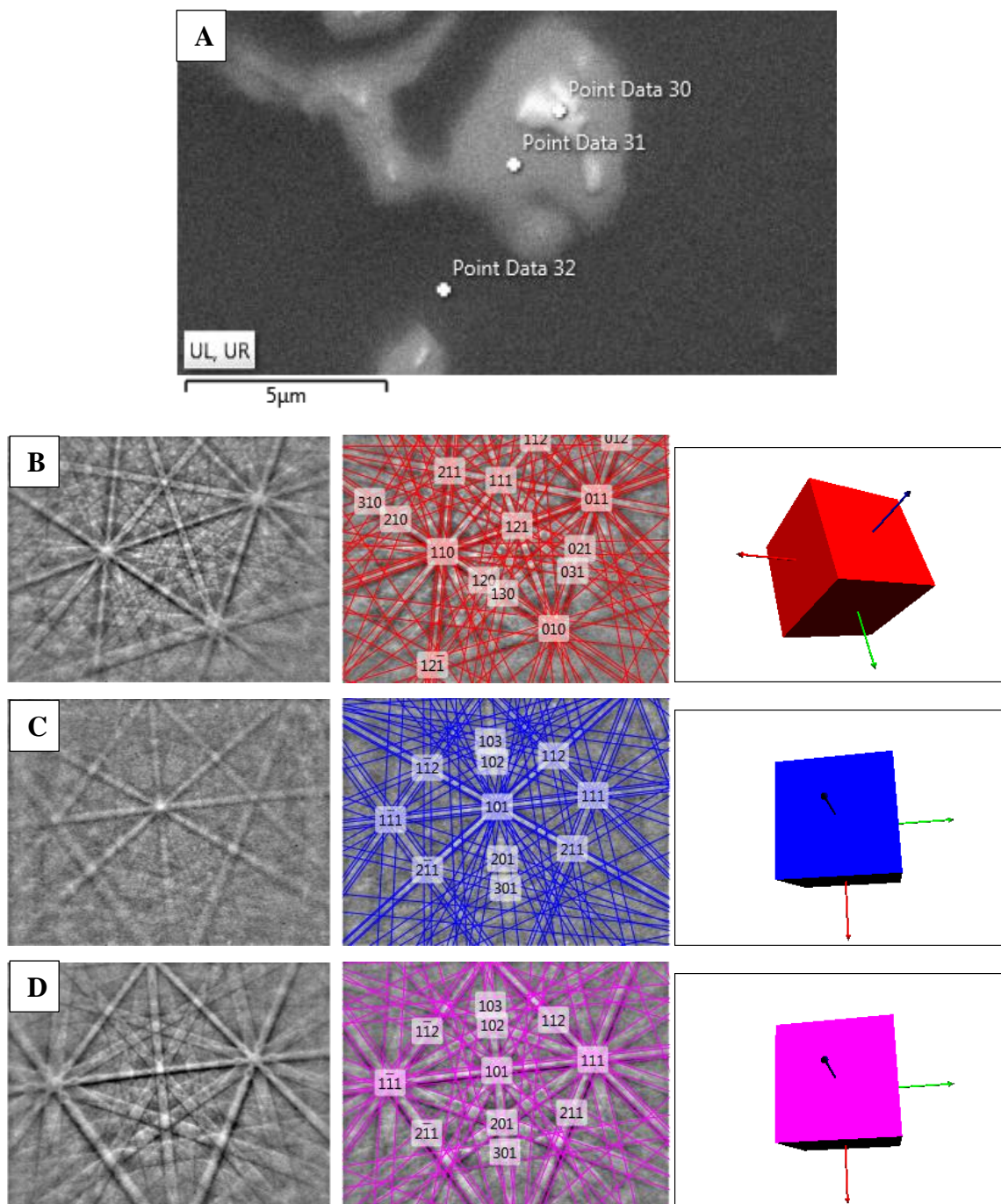
Tab. 5: 30\_5 TZ, výsledky kvantitativní bodové EDS analýzy oblastí vyznačených v obrázku 24.

	Al [at.%]	S [at.%]	Fe [at.%]	Zr [at.%]
Šedá fáze	35.14	-	56.82	8.04
Světlá	23.40	-	54.68	21.92
Světlá - kulatá	29.09	2.83	48.32	19.75
Tmavá fáze	26.20	-	73.80	-





Obr. 25: Kikuchiho linie získané z oblastí vyznačených v obr. 24 a příslušející EBSD řešení.  
A) tetragonální fáze  $(\text{Fe,Al})_{12}\text{Zr}$ ; B) hexagonální  $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$ ; C) kubická  $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$ ; D) kubická  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

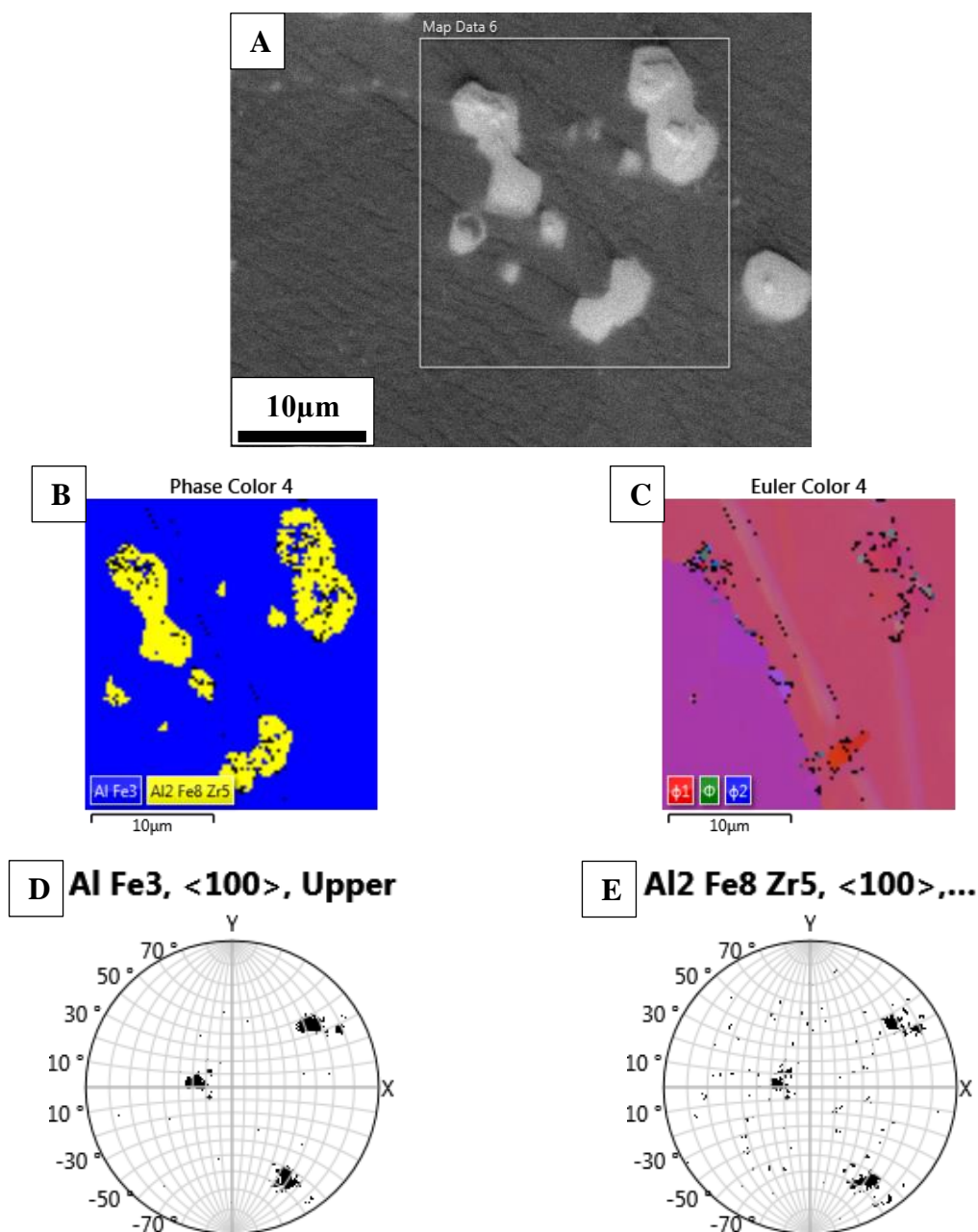


Obr. 26: Slitina 25\_0 po tepelném zpracování, bodová EBSD analýza. A) FSD náhled na strukturu v chemickém kontrastu s vyznačenými body; B) EBSD obrazec+EBSD řešení a model příslušející ZrC s orientací 137,8; 48,3; 48,2; C) EBSD obrazec+EBSD řešení a model příslušející kubické C15 LP s orientací 211,1; 15,1; 62,3; D) EBSD obrazec+EBSD řešení a model příslušející kubické D0<sub>3</sub> Fe<sub>3</sub>Al s orientací 210,8; 14,9; 62,3.

Na obr. 27 je příklad **EBSD mapy** struktury slitiny 25\_1 po tepelném zpracování. Na FSD náhledu v chemickém kontrastu jsou vidět částice světlé fáze v tmavé matrici, zvolená oblast pro mapování je vyznačena obdélníkem. Z EBSD mapy ve fázovém kontrastu (obr.



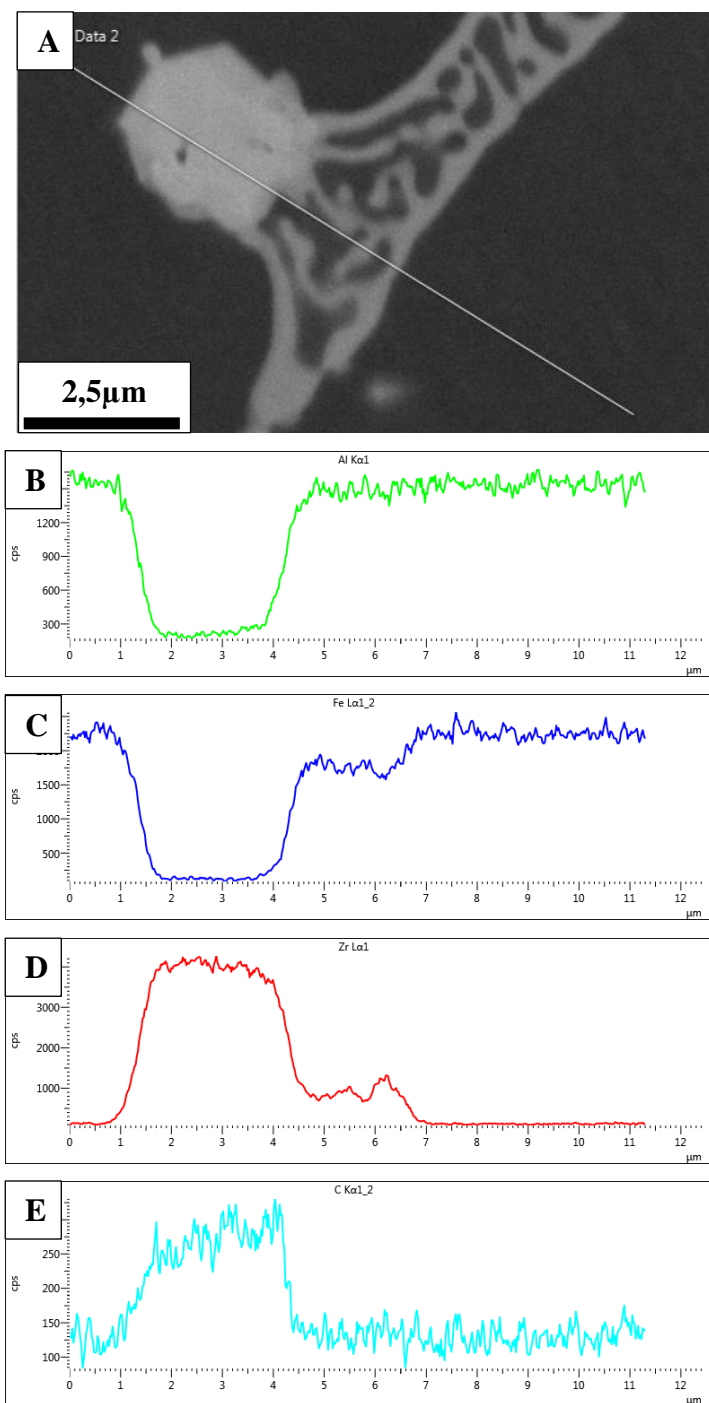
27B) je zřejmé, že všechny částice jsou C15 LP v D0<sub>3</sub> matici. EBSD orientační mapa (obr. 27C) zprostředkovaná Eulerovými úhly odhaluje skutečnost, že částice LP jsou koherentní s maticí Fe<sub>3</sub>Al. Stejný údaj nám poskytnou i pólové obrazce (obr. 27 D,E).

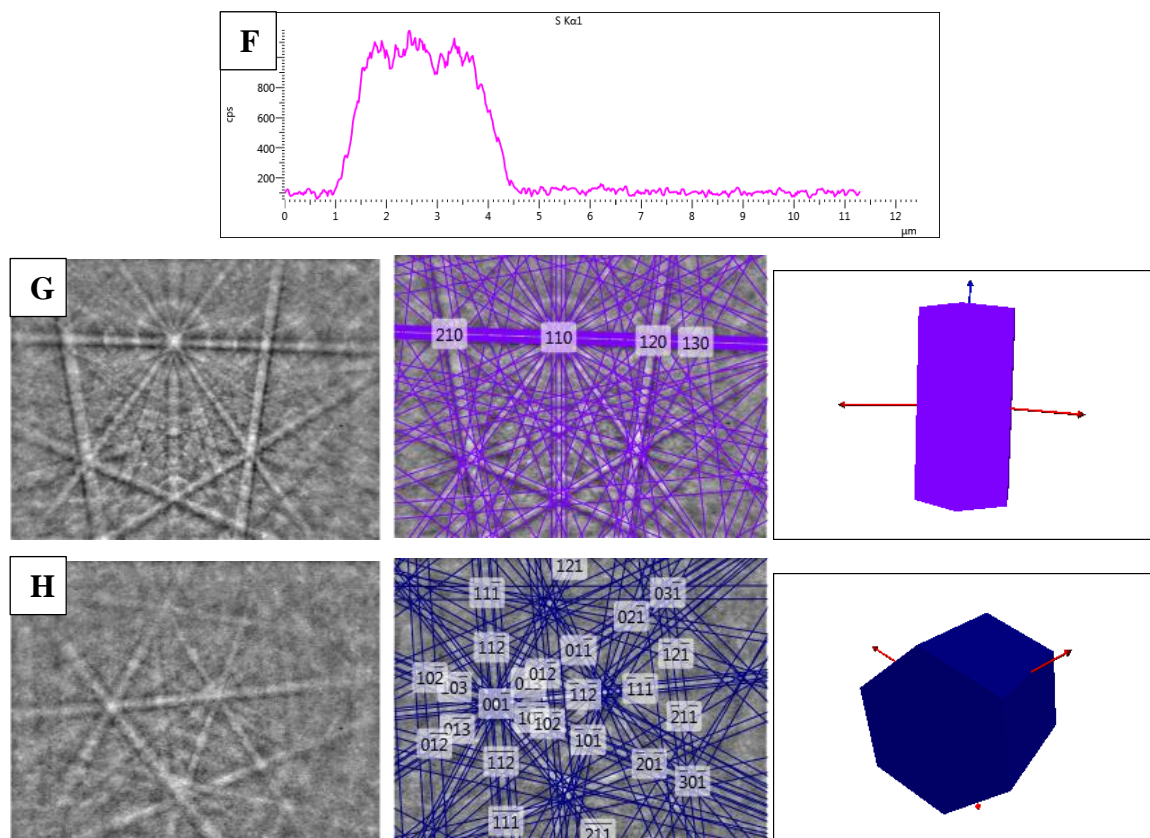


Obr. 27: Slitina 25\_1 po tepelném zpracování. A) FSD náhled struktury v chemickém kontrastu s vyznačenou oblastí, kde bylo provedeno EBSD mapování; B) EBSD fázová mapa; C) Eulerova orientační mapa; D) ekvatoriální pólový obrazec fáze Fe<sub>3</sub>Al ve směru <100>; E) ekvatoriální pólový obrazec fáze C15 LP ve směru <100>.

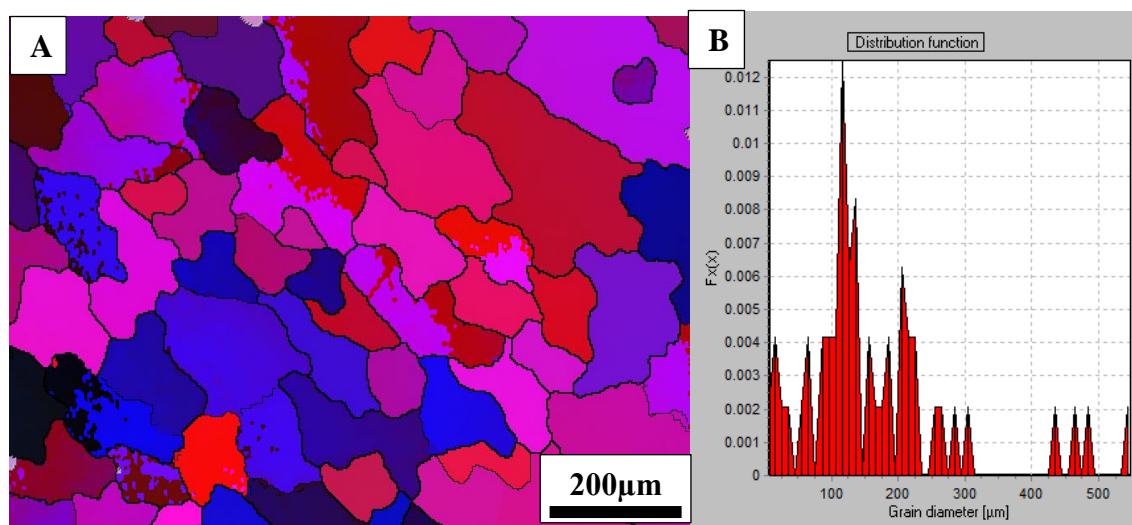


Příklad identifikace neznámé fáze ve slitině 25\_2 v litém stavu je dokumentován na obr. 28. Na snímku v chemickém kontrastu je světlá částice o velikosti přibližně 2,5  $\mu\text{m}$  vzhledově připomínající v těchto slitinách vyskytující se částice ZrC. Částice je přimknuta k lamelárnímu eutektiku ( $\text{Fe}_3\text{Al}$  + C14 LP). Z výsledků liniové energiově disperzní analýzy je zřejmé, že částice kromě Zr a C obsahuje i S. Pomocí bodové EBSD analýzy bylo zjištěno, že mřížka této částice odpovídá hexagonální fázi  $\text{Zr}_2\text{CS}$ .





Obr. 28: Slitina 25\_2 v litém stavu, linová EDS analýza. A) AsB náhled s vyznačenou linií; B) Průběh EDS signálu Al-Kα; C) Průběh EDS signálu Fe-Lα; D) Průběh EDS signálu Zr-La; E) Průběh EDS signálu C-Kα; F) Průběh EDS signálu S-Kα; G) EBSD obrazec částice a příslušné řešení odpovídající hexagonální fázi  $\text{Zr}_2\text{CS}$  s orientací 178,2; 86,1; 52,9; H) EBSD obrazec světlé fáze tvořící eutektikum a příslušné řešení odpovídající hexagonální fázi  $(\text{Fe,Al})\text{Zr}_2$  s orientací 129,5; 143,5; 8,6.



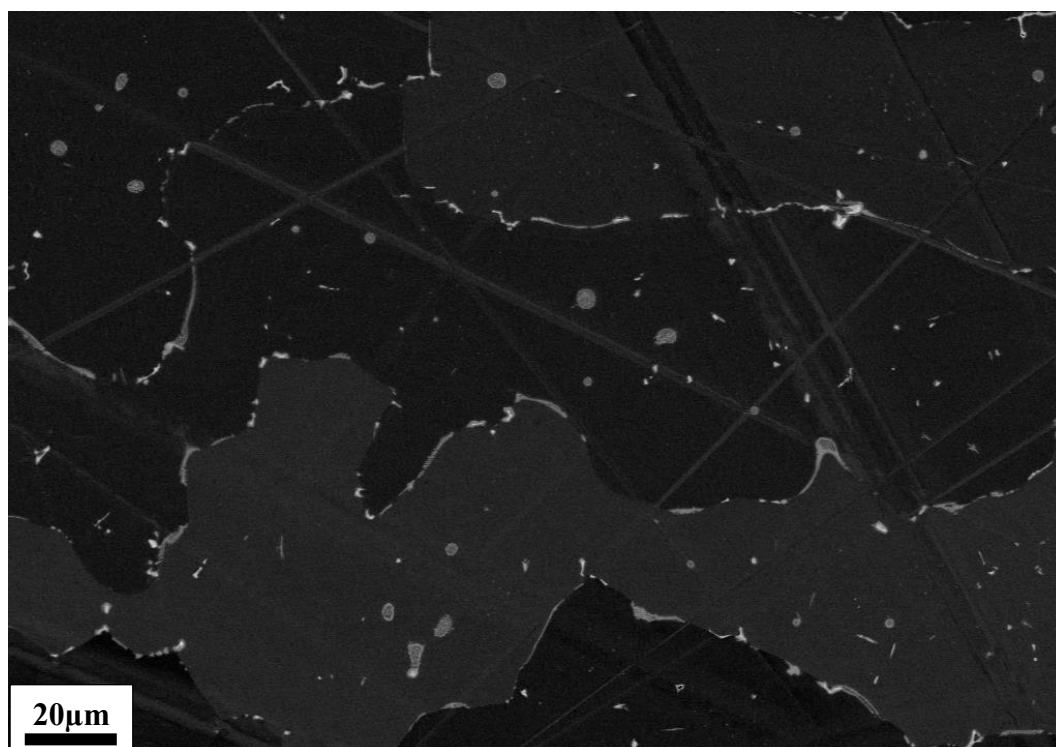
Obr. 29: Slitina 25\_0 v litém stavu. A) EBSD Eulerova orientační mapa; B) Distribuční funkce průměru zrna.

Na obr. 29 jsou výsledky EBSD mapování fáze  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ve slitině 25\_0 v litém stavu. Získaná EBSD mapa byly zpracována v SW Tango a byla provedena analýza velikosti zrn. Průměrná velikost zrna při nastavené minimální misorientaci  $10^\circ \approx 170 \mu\text{m}$ ,  $\sigma = 120 \mu\text{m}$ .

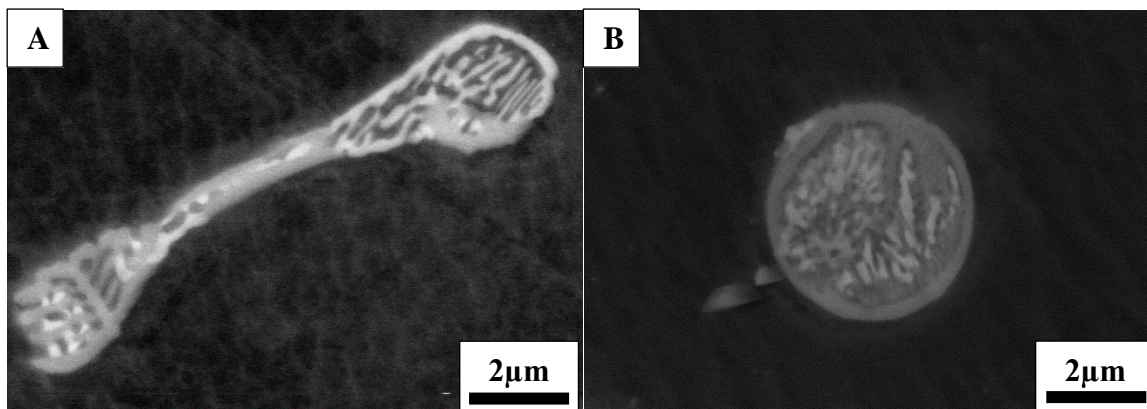
#### 4.1.1 Slitiny obsahující 25 at. % Al

##### Slitina 25\_0, litý stav (Fe-25,7Al-0,3Zr)

Struktura v litém stavu je patrná na obr. 30. Je tvořena matricí  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (tmavá), v níž jsou vidět světlé podlouhlé ostrůvky obsahující Zr (obr. 31A). Tyto částice jsou vyloučeny především podél „hranic“ připomínajících hranice zrn a subzrn. Uvnitř těchto útvarů tvoří světlá fáze kulatější útvary (obr. 31B). Podlouhlé i kulaté oblasti jsou tvořeny jemným lamelárním eutektikem C14 LP+ $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Kromě eutektických útvarů se ve struktuře vyskytují kompaktní světlé částice, které byly na základě EDS a EBSD identifikovány jako ZrC a  $\text{Zr}_2\text{CS}$ . Objemový podíl eutektických částic ve struktuře je přibližně 3 vol. %, podíl částic ZrC a  $\text{Zr}_2\text{CS}$  < 0.5 vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_0 v litém stavu je  $(310 \pm 4) \text{HV}_2$ .



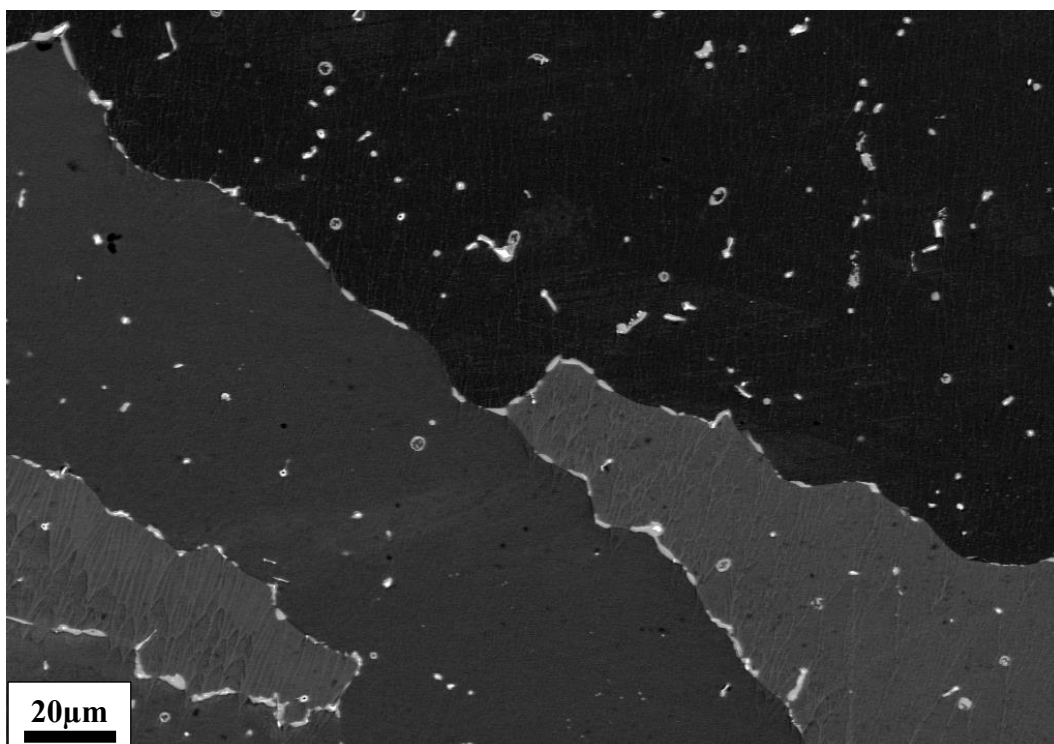
Obr. 30: Slitina 25\_0 v litém stavu, AsB.



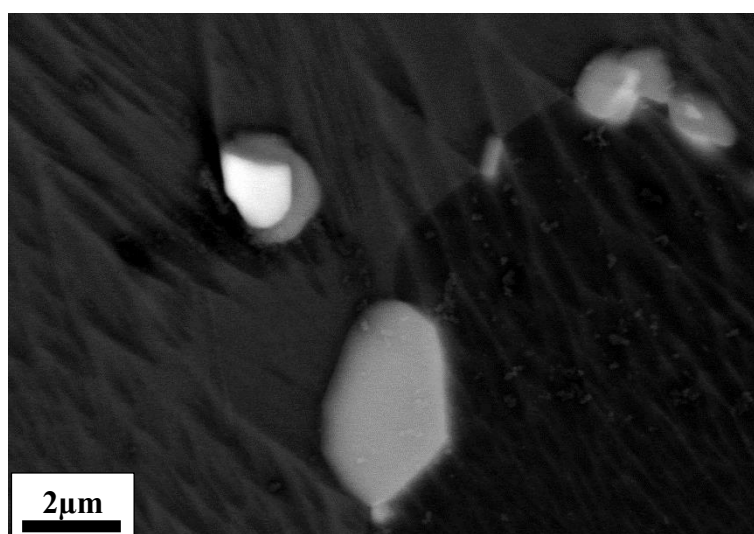
Obr. 31: Slitina 25\_0 v litém stavu, AsB; A) Podlouhlá částice vyloučená podél hranice zrn;  
B) Kulatá částice nacházející se uvnitř zrna.

### Slitina 25\_0 po tepelném zpracování

Struktura materiálu 25\_0 po tepelném zpracování je na obr. 32. Je tvořena maticí  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , v níž jsou distribuovány světlé částice obsahující Zr. Zr lze identifikovat ve dvou fázích. Na obr. 33 je detailní pohled na částice. Nejsvětlejší částice je  $\text{ZrC}$ , šedé částice byly pomocí EBSD identifikovány jako kubická C15 Lavesova fáze s mřížkou koherentní s  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Příklad identifikace je na obr. 26. Lze si povšimnout, že částice  $\text{ZrC}$  tvoří nukleační zárodek pro LP. Objemový podíl částic LP ve struktuře je přibližně 2 vol. %, podíl částic  $\text{ZrC} < 0.5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_0 po tepelném zpracování je  $(305 \pm 7)$  HV2.



*Obr. 32: Slitina 25\_0 po tepelném zpracování, AsB.*

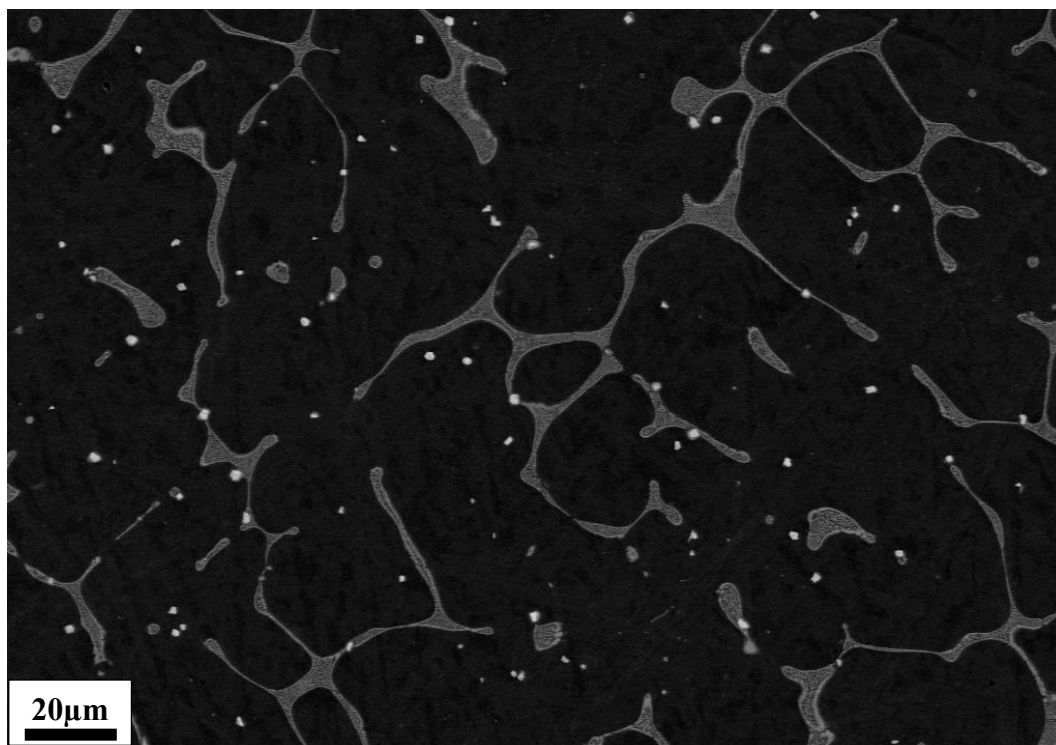


*Obr. 33: Slitina 25\_0 po tepelném zpracování, AsB. Detail částic vyskytujících se ve struktuře. Světlá částice je ZrC, šedé jsou C15 LP, matrice je Fe<sub>3</sub>Al.*

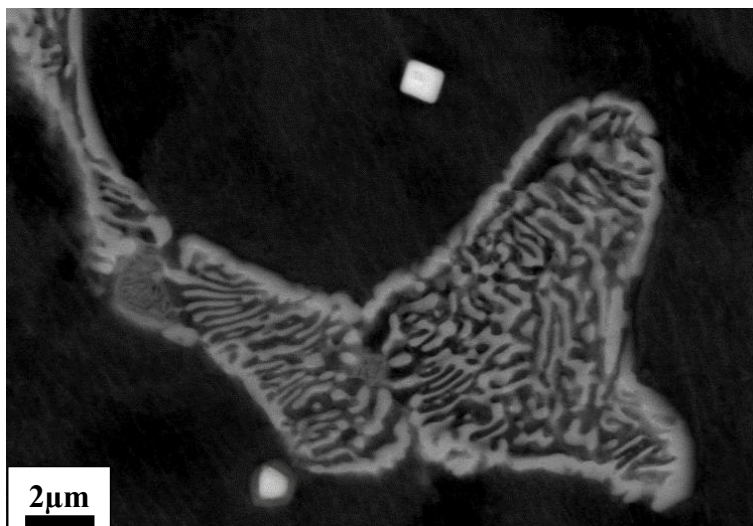


### **Slitina 25\_1, litý stav (Fe-25,7Al-1,0Zr)**

Struktura slitiny 25\_1 v litém stavu je tvořena matricí  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , která je prostoupena eutektickými regiony a drobnými světlými částicemi (obr. 34). Eutektikum je tvořeno tenkými lamelami hexagonální Lavesovy fáze a  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , krom toho se ve struktuře vyskytují drobné částice  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS}$  (obr. 35), tyto fáze byly identifikovány na základě EDS a EBSD. Objemový podíl eutektika ve struktuře je přibližně 10 vol. %, podíl částic  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS} < 0.5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_1 v litém stavu je  $(335 \pm 6)$  HV2.



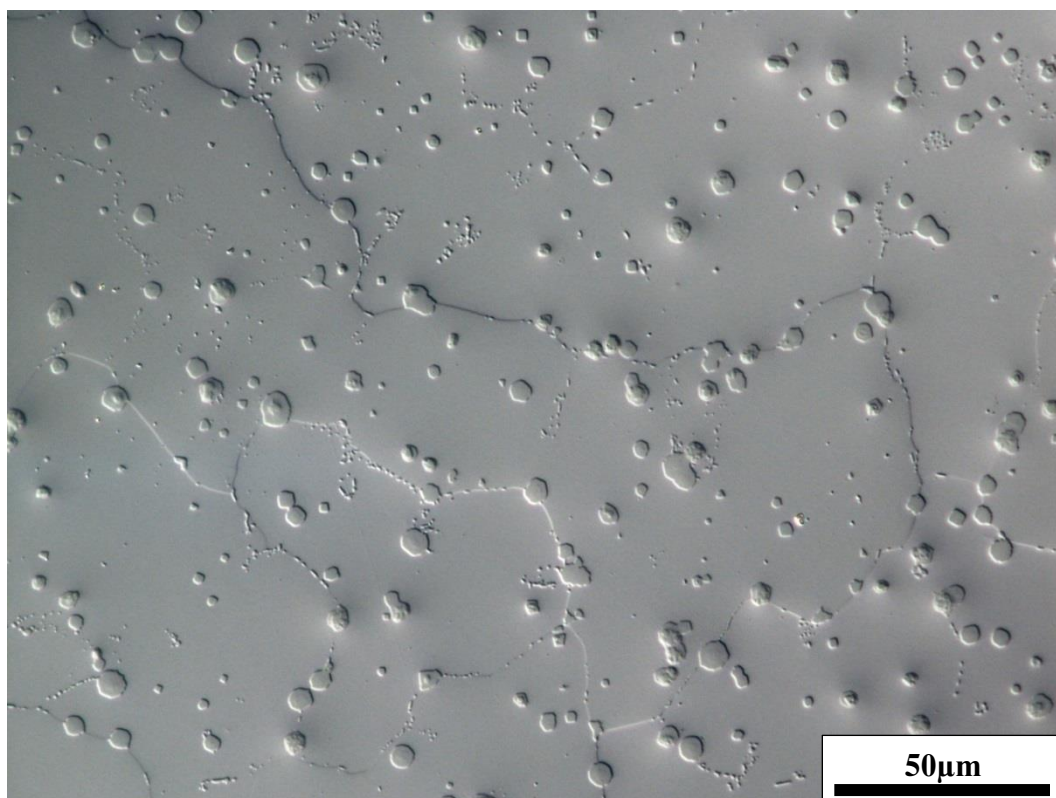
*Obr. 34: Slitina 25\_1 v litém stavu, AsB.*



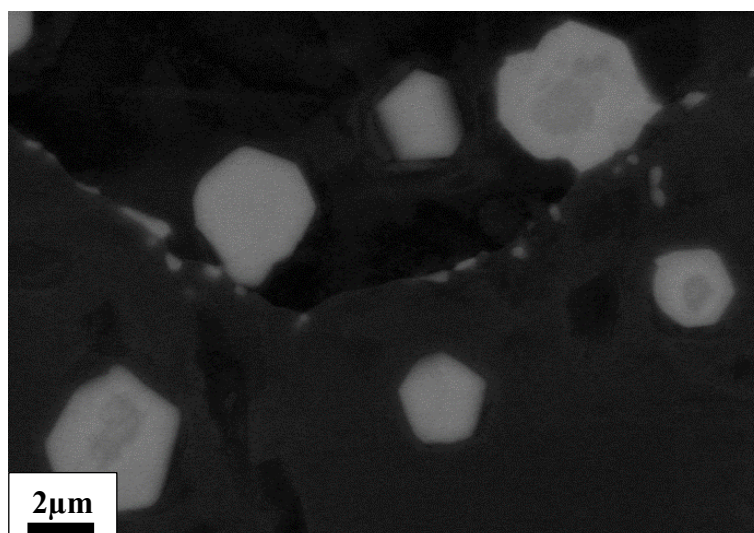
*Obr. 35: Slitina 25\_1 v litém stavu, AsB. Detail lamelárního eutektika C14 LP + Fe<sub>3</sub>Al. Světlá částice nahoře je ZrC, dole je částice Zr<sub>2</sub>CS.*

### **Slitina 25\_1 po tepelném zpracování**

Snímek struktury slitiny 25\_1 po tepelném zpracování je na obr. 36. Je zřejmé, že eutektikum transformovalo na převážně kulaté částice o průměru 2 až 8 μm. Detailní náhled na částice v chemickém kontrastu je na obr. 37. Kromě velkých kulatých částic se vyskytují i drobné částice téže fáze tvořící řetízky podél hranic subzrn. Částice byly pomocí EBSD analýzy identifikovány jako kubická forma Lavesovy fáze s mřížkou C15. Příklad EBSD mapy je uveden na obr. 27, z výsledků je zřejmá koherentnost mřížek C15 LP a matrice Fe<sub>3</sub>Al. Objemový podíl Lavesovy fáze ve struktuře je přibližně 7 vol. %, podíl částic ZrC < 0.5 vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_1 po tepelném zpracování je (322 ± 12) HV<sub>2</sub>.



*Obr. 36: Slitina 25\_1 po tepelném zpracování, LOM, C-DIC.*

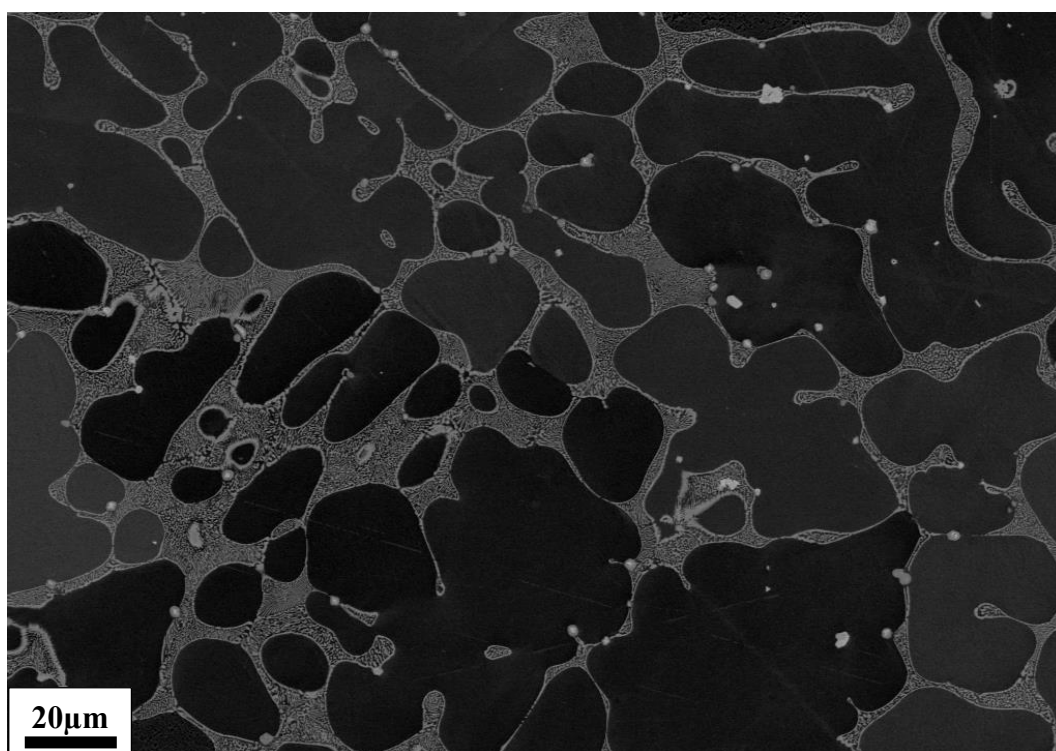


*Obr. 37: 25\_1\_TZ, AsB. Detailní náhled kulatých částic kubické LP. Podél hranic zrn jsou viditelné řetízky drobných světlých částic.*



### **Slitina 25\_2, litý stav (Fe-25,5Al-2,0Zr)**

Struktura slitiny 25\_2 v litém stavu je tvořena světlým lamelárním eutektikem, v němž jsou vidět tmavé ostrůvky fáze  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Snímek struktury v chemickém kontrastu je na obr. 38. Příklad stanovení fázového složení pomocí EDS a EBSD je uveden na obr. 28. Eutektické regiony jsou tvořeny lamelami hexagonální C14 LP a  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , drobné světlé částice byly identifikovány jako  $\text{Zr}_2\text{CS}$  s hexagonální mřížkou a  $\text{ZrC}$  s mřížkou kubickou. Objemový podíl eutektika ve struktuře je přibližně 20 vol. %, podíl částic  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS}$  < 0.5 vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_2 v litém stavu je  $(354 \pm 4)$  HV2.

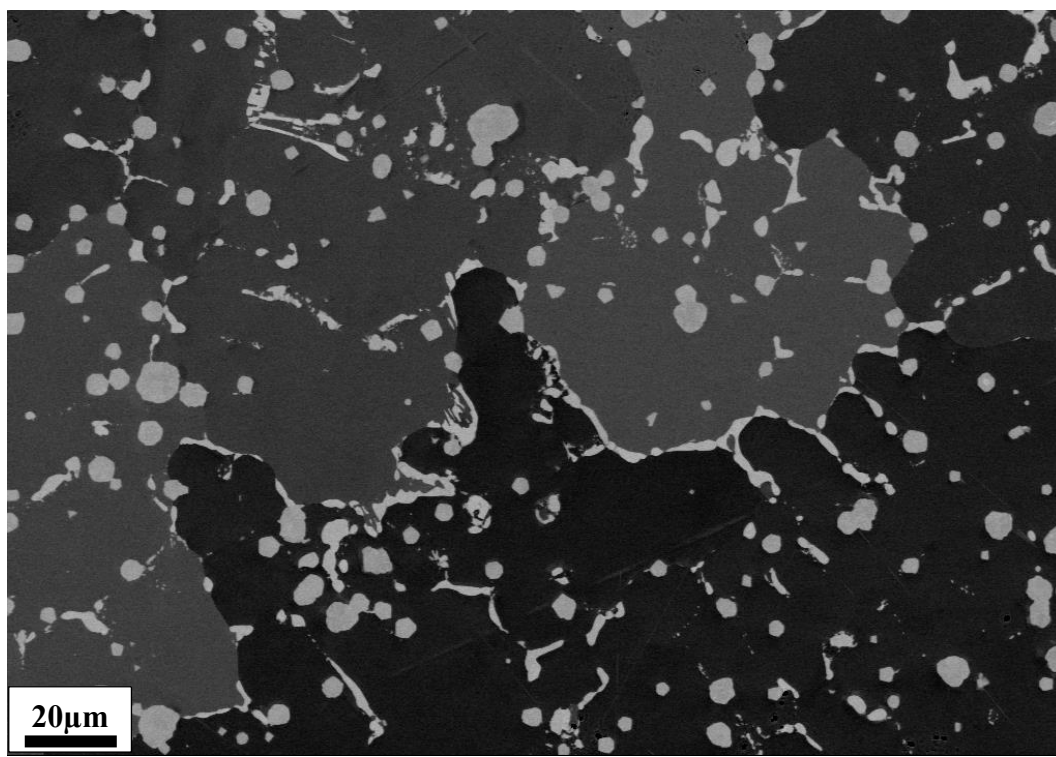


*Obr. 38: Slitina 25\_2 v litém stavu, AsB.*

### **Slitina 25\_2 po tepelném zpracování**

Struktura materiálu 25\_2 po TZ je na obr. 39. Po tepelném zpracování došlo ke koagulaci eutektika. V tmavé matrici  $\text{Fe}_3\text{Al}$  se vyskytují světlé podlouhlé a kulaté částice Lavesovy fáze. Na obr. 23 je uveden příklad výsledků EDS mapování. Z těch je zřejmé, že kulaté částice se liší v chemickém složení přítomností síry. EBSD analýza odhalila, že zatímco krystalová struktura podlouhlých částic je hexagonální, kulaté částice mají mřížku kubickou C15. Objemový podíl Lavesovy fáze ve struktuře je přibližně 13 vol. %, podíl

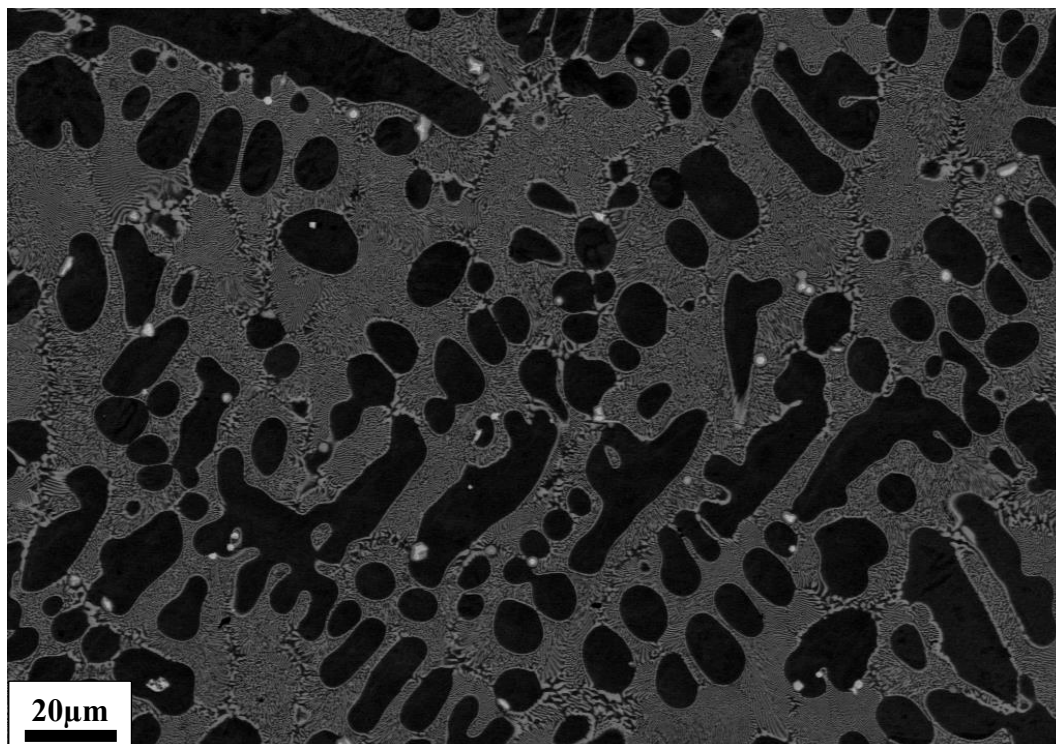
částic  $\text{ZrC} < 0.5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_2 po tepelném zpracování je  $(352 \pm 13)$  HV2.



*Obr. 39: Slitina 25\_2 po tepelném zpracování, AsB.*

#### **Slitina 25\_5, litý stav (Fe-25,4Al-5,0Zr)**

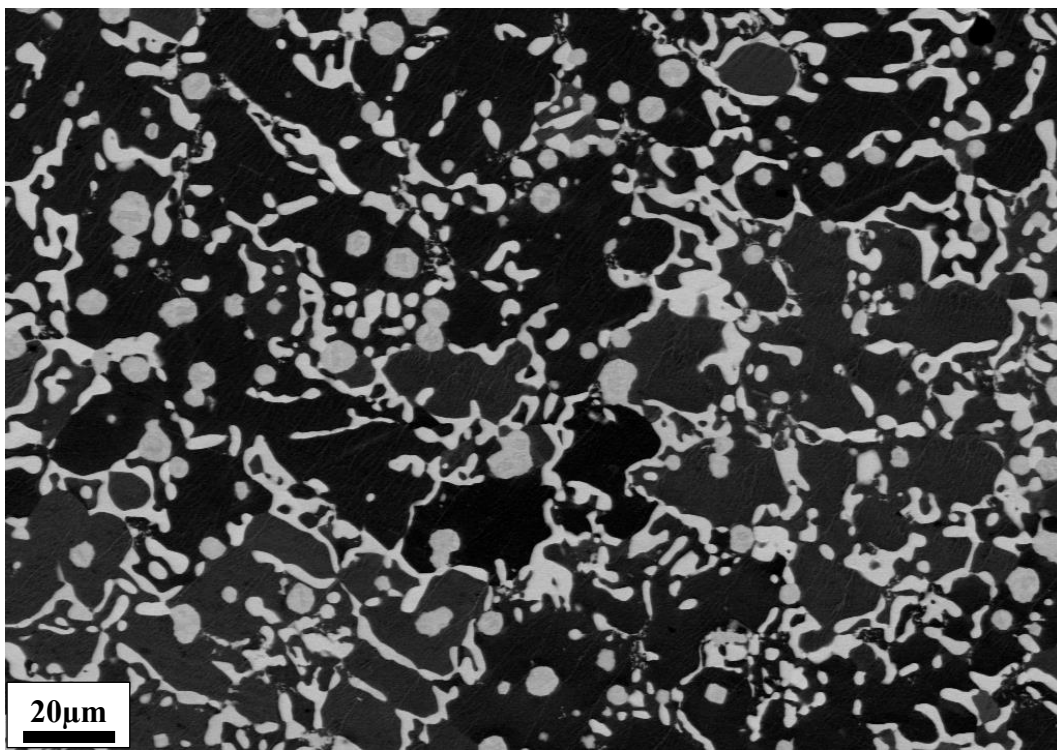
SEM snímek struktury materiálu 25\_5 v litém stavu je na obr. 40. Struktura je z převážné většiny tvořena lamelárním eutektikem C14 LP +  $\text{Fe}_3\text{Al}$  s tmavými ostrůvky  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Dále se ve struktuře vyskytují drobné světlé částice  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS}$ . Objemový podíl eutektika ve struktuře je přibližně 55 vol. %, podíl částic  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS} < 0.5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_5 v litém stavu je  $(465 \pm 4)$  HV2.



*Obr. 40: Slitina 25\_5 v litém stavu, AsB.*

### **Slitina 25\_5 po tepelném zpracování**

Struktura slitiny 25\_5 po tepelném zpracování je na obr. 41. Struktura je tvořena matricí  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (na snímcích tmavá) a světlými částicemi Lavesovy fáze. Z morfologického hlediska lze odlišit dva typy částic, podlouhlé a kulaté. EDS mapy distribuce Fe, Al, Zr a S jsou na obr. 22. Za povšimnutí stojí nárůst koncentrace síry v místě výskytu kulatých částic LP. Prostřednictvím EBSD byla porovnána krystalová struktura kulatých a podlouhlých částic. Podlouhlé částice LP mají hexagonální mřížku, zatímco mřížka kulatých částic obsahujících síru je kubická. Objemový podíl Lavesovy fáze ve struktuře je přibližně 30 vol. %, podíl částic  $\text{ZrC} < 0.5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 25\_5 po tepelném zpracování je  $(423 \pm 10)$  HV2.

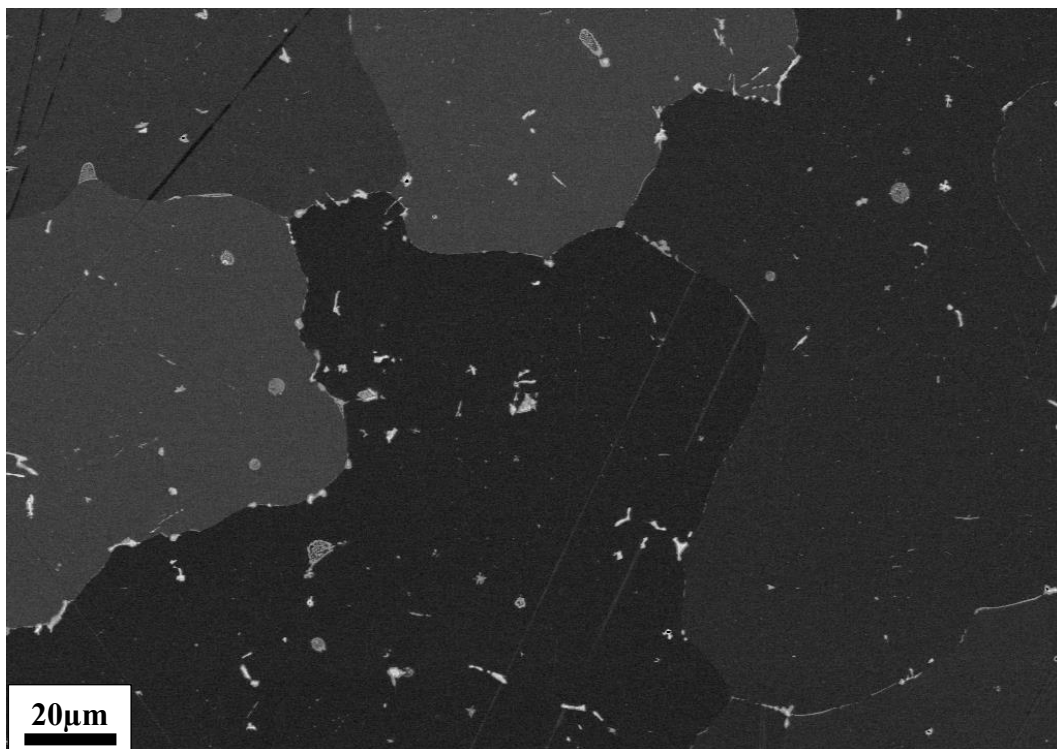


*Obr. 41: Slitina 25\_5 po tepelném zpracování, AsB.*

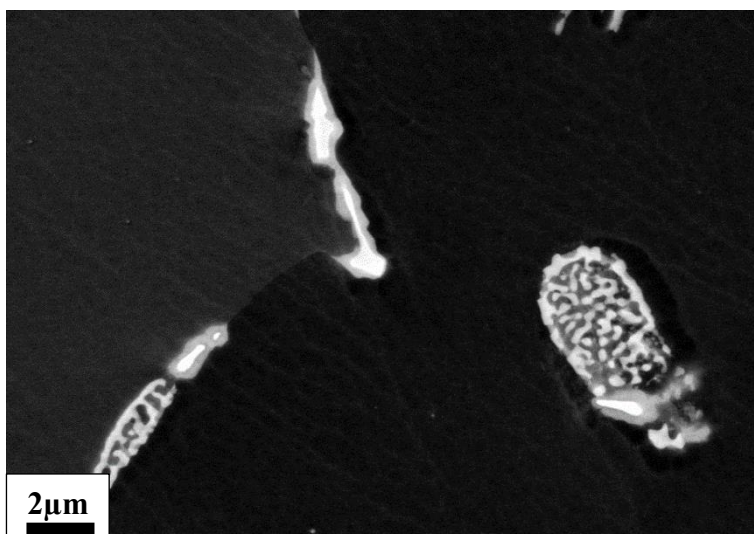
#### **4.1.2 Slitiny obsahující 30 at. % Al**

##### **Slitina 30\_0, litý stav (Fe-29,3Al-0,4Zr)**

Struktura materiálu 30\_0 v litém stavu je na obr. 42 a obr. 43. Ve tmavé matici  $\text{Fe}_3\text{Al}$  se nacházejí drobné světlé částice obsahující Zr. Tyto částice nalezneme ve formě pln po hranicích subzrn a také jako kulatější útvary uvnitř. Větší útvary tvoří lamelární eutektikum ( $\text{LP} + \text{Fe}_3\text{Al}$ ), dále se zde nachází kompaktní světlejší částice  $\text{ZrC}$ , resp.  $\text{Zr}_2\text{CS}$ . Objemový podíl eutektika ve struktuře  $\approx 2$  vol. %, podíl částic  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS} < 0,5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_0 v litém stavu je  $(277 \pm 11)$  HV2.



*Obr. 42: Slitina 30\_0 v litém stavu, AsB.*



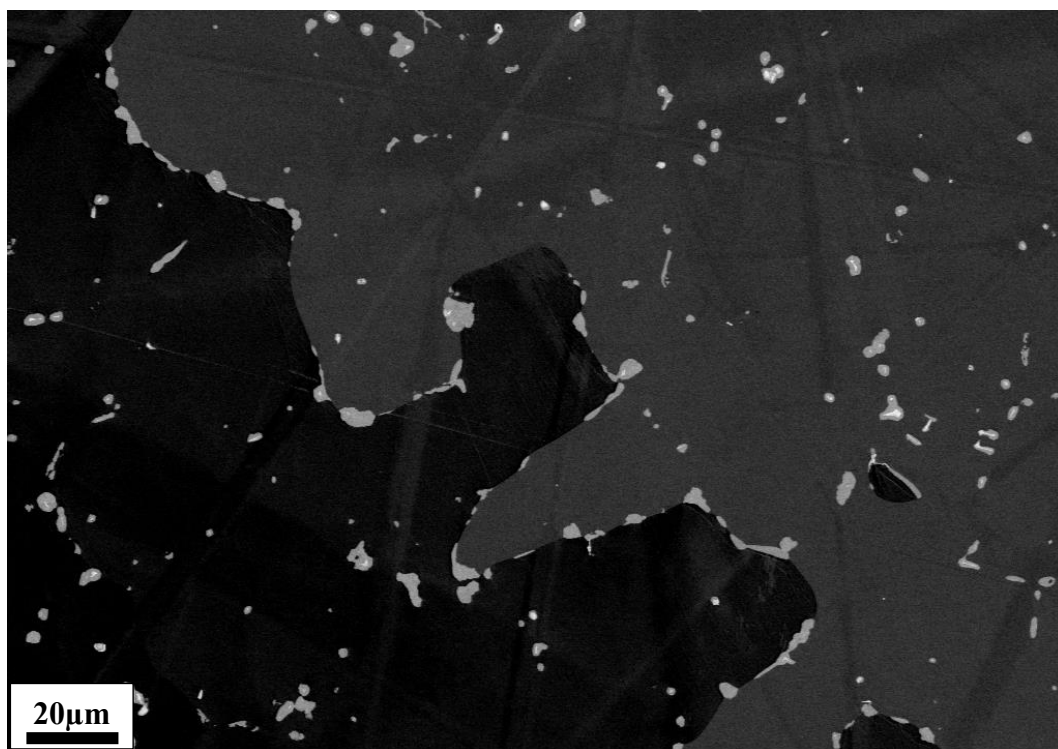
*Obr. 43: Slitina 30\_0 po tepelném zpracování, AsB. Detail struktury.*

### **Slitina 30\_0 po tepelném zpracování**

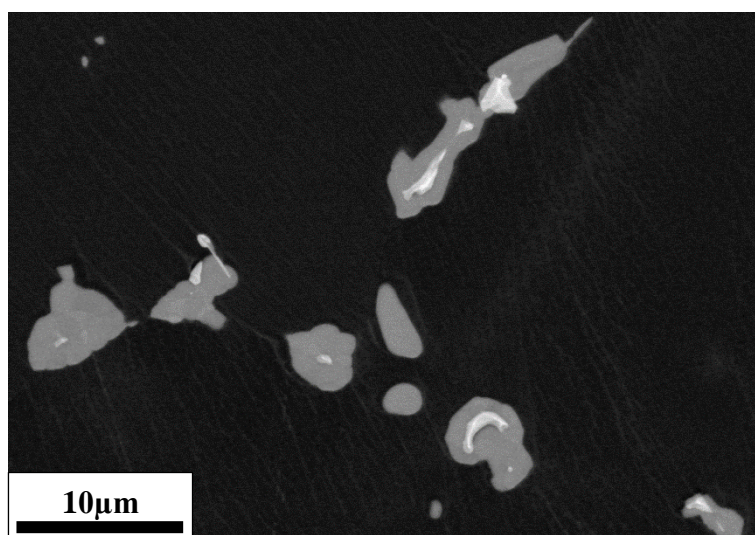
Struktura slitiny 30\_0 po tepelném zpracování je na obr. 44. Je tvořena matricí  $\text{Fe}_3\text{Al}$  v níž se nachází drobné částice LP. Uvnitř některých částic LP lze pozorovat  $\text{ZrC}$  (obr. 45). Bodovou EBSD analýzou byla struktura LP identifikována převážně jako



kubická forma C15. Celkový objemový podíl Lavesovy fáze ve struktuře  $\approx 3$  vol. %, podíl částic ZrC  $< 0,5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_0 po tepelném zpracování je  $(277 \pm 7)$  HV2.



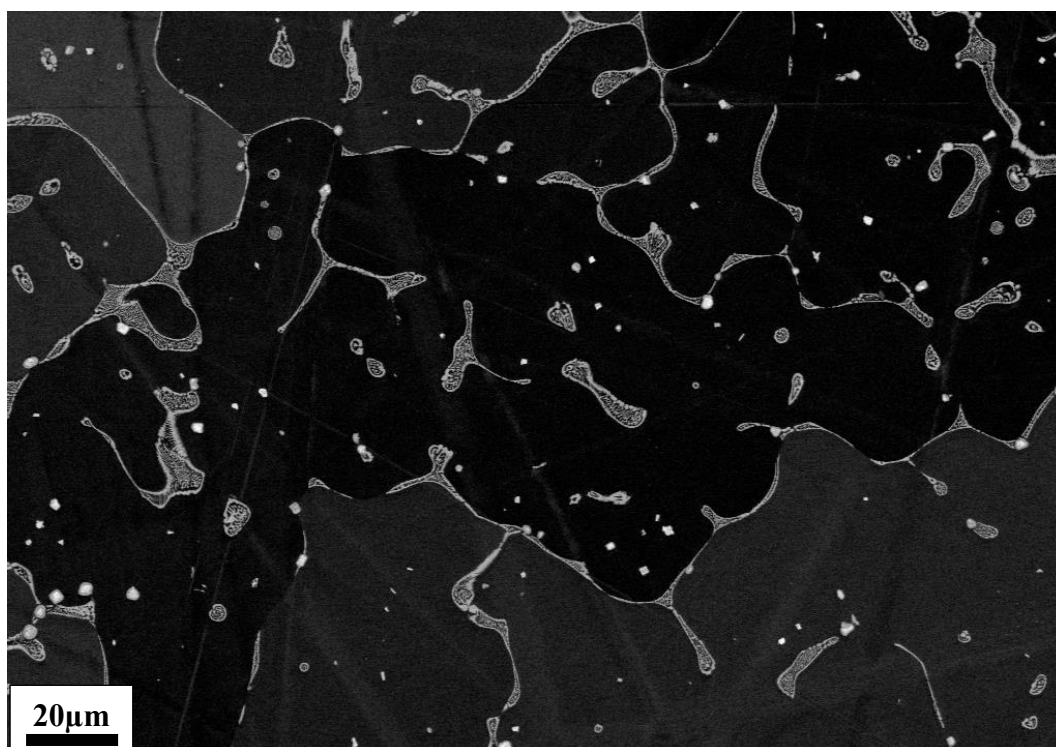
*Obr. 44: Slitina 30\_0 po tepelném zpracování, AsB.*



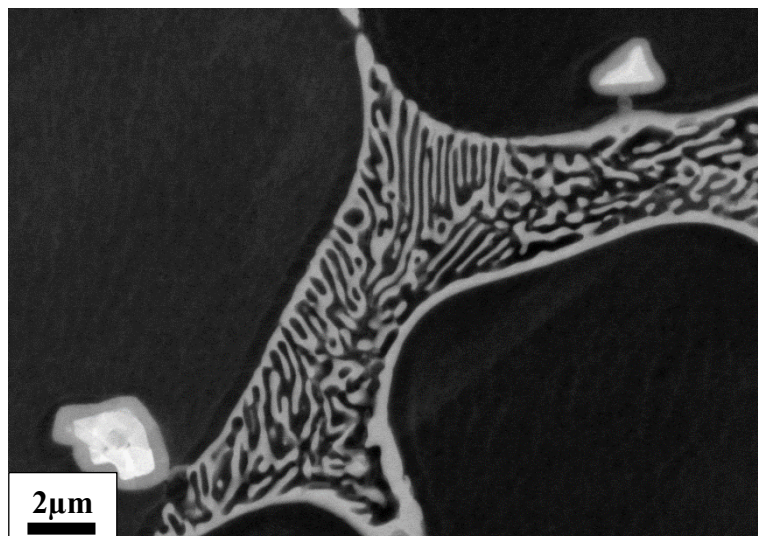
*Obr. 45: Slitina 30\_0 po tepelném zpracování, AsB. Detail struktury. Uvnitř částic LP jsou vidět světlé částice ZrC.*

### Slitina 30\_1, litý stav (Fe-29,2Al-0,9Zr)

Struktura materiálu 30\_1 v litém stavu je na obr. 46. Tmavá fáze je matrice  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , je zpevněna útvary tvořenými lamelárním eutektikem C14 LP +  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (obr. 47). Ve struktuře se vyskytují také kompaktní světlejší částice,  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS}$ . Objemový podíl eutektika ve struktuře  $\approx 10$  vol. %, podíl částic  $\text{ZrC} < 0,5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_1 v litém stavu je  $(307 \pm 12)$  HV2.



Obr. 46: Slitina 30\_1 v litém stavu, AsB.

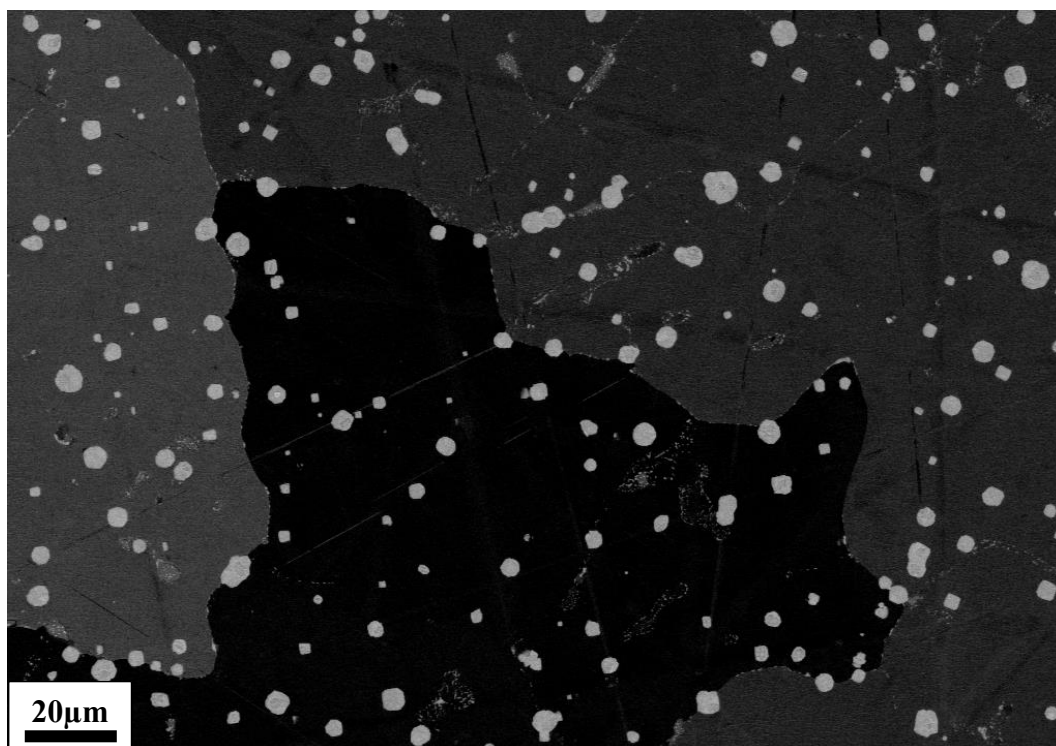


*Obr. 47: Slitina 30\_1 v litém stavu, AsB. Detail lamelárního eutektika.*

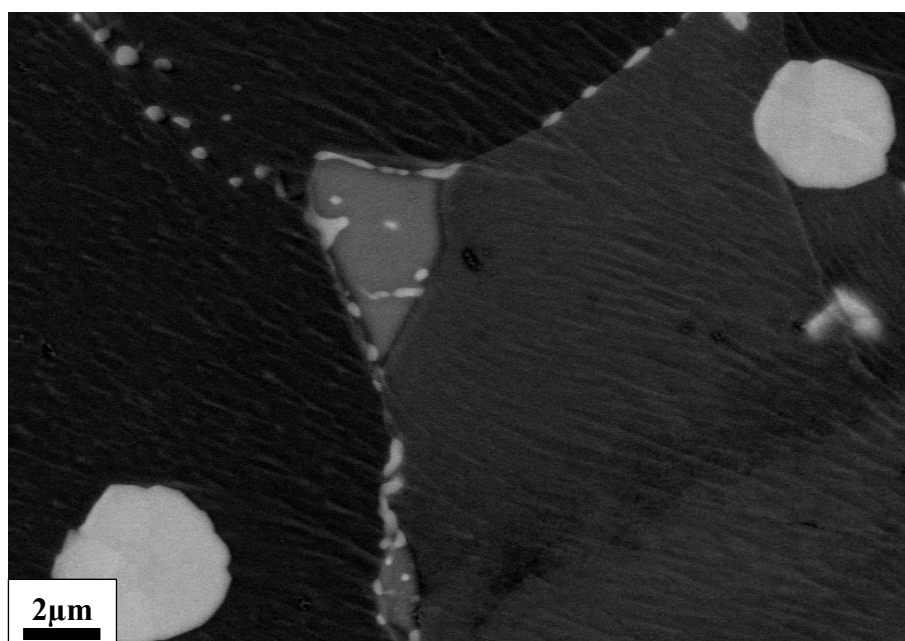
### **Slitina 30\_1 po tepelném zpracování**

Struktura materiálu 30\_1\_TZ, která je vidět na obr. 48, v detailu je pak na obr. 49, je tvořena tmavou maticí  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , v níž se převážně nachází globulární částice kubické LP. Hexagonální Lavesova fáze se dochovala ve formě řetízků drobných částic kopírujících hranice subzrn. Ve struktuře se vyskytla další fáze (šedá), která byla EBSD analýzou identifikována jako tetragonální fáze  $\tau_1$ . Objemový podíl Lavesovy fáze ve struktuře  $\approx 5$  vol. %, podíl fáze  $\tau_1 \approx 2$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_1 po tepelném zpracování je  $(295 \pm 8)$  HV2.





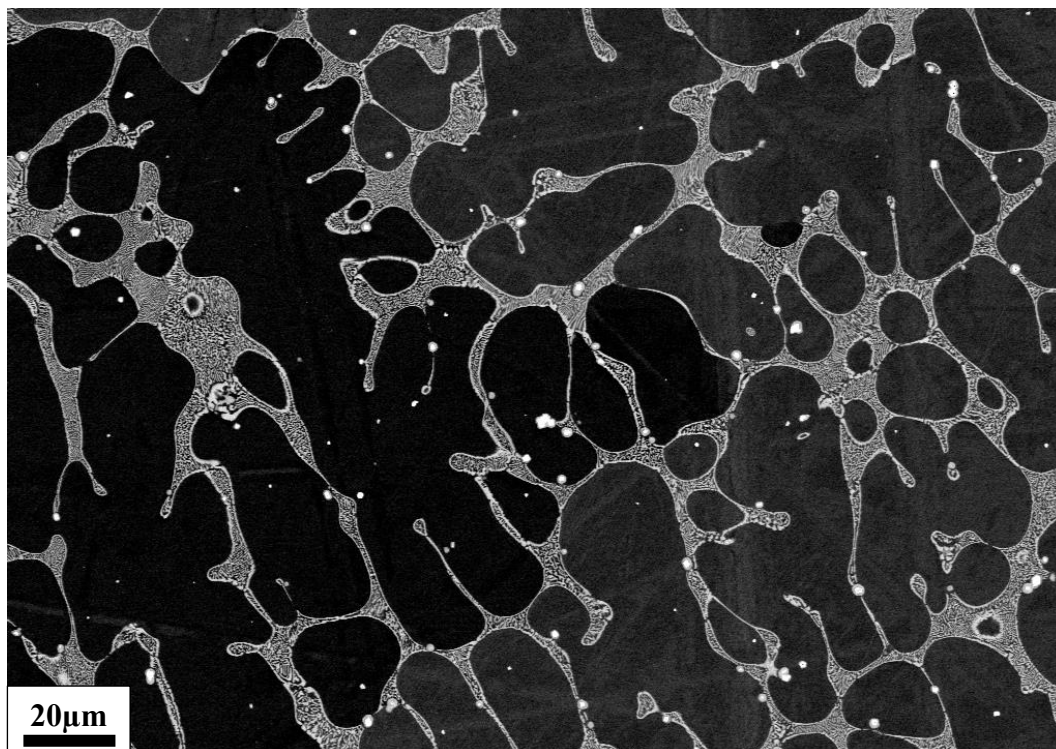
*Obr. 48: Slitina 30\_1 po tepelném zpracování, AsB.*



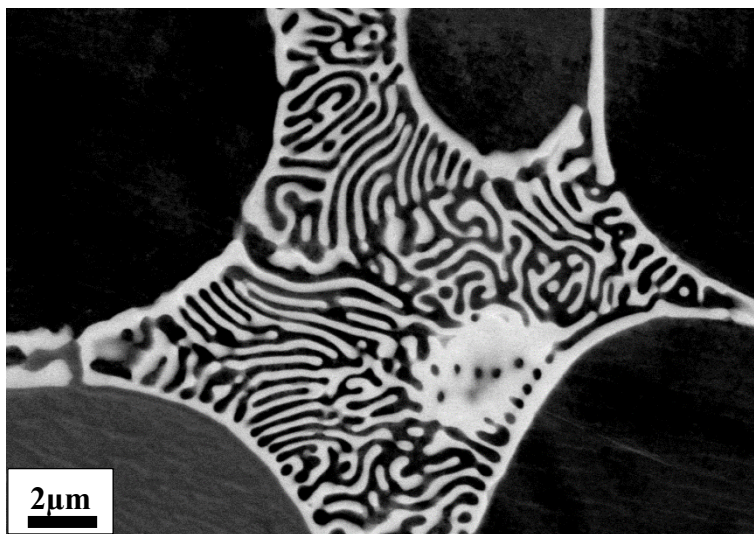
*Obr. 49: Slitina 30\_1 po tepelné zpracování, AsB. Detail struktury. Kulaté oblasti jsou kubická LP, po hranicích zrn jsou řetízky drobných částic LP, šedá oblast uprostřed je fáze  $\tau_1$ .*

### Slitina 30\_2, litý stav (Fe-28,9Al-1,9Zr)

Struktura materiálu 30\_2 v litém stavu je na obr. 50. Lamelární eutektikum LP+Fe<sub>3</sub>Al (obr. 51) tvoří síťoví, v němž jsou buňky Fe<sub>3</sub>Al. Objemový podíl eutektika ve struktuře je přibližně 20 vol. %, podíl částic ZrC a Zr<sub>2</sub>CS < 0,5 vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_2 v litém stavu je (330 ± 6) HV2.



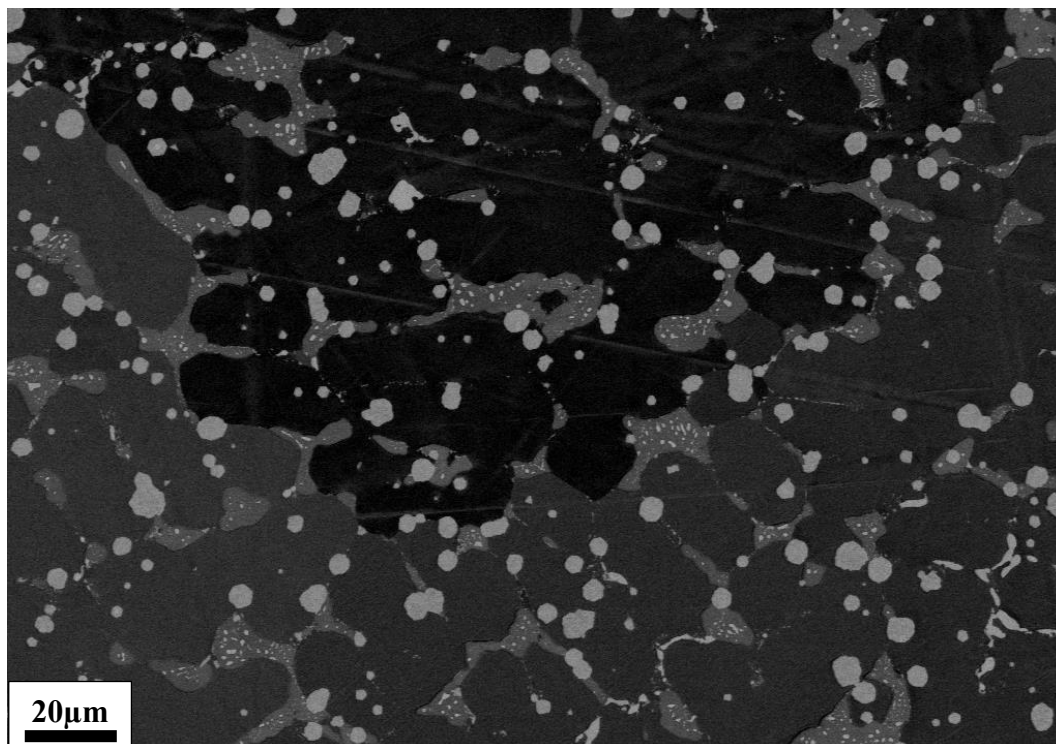
*Obr. 50: Slitina 30\_2 v litém stavu, AsB.*



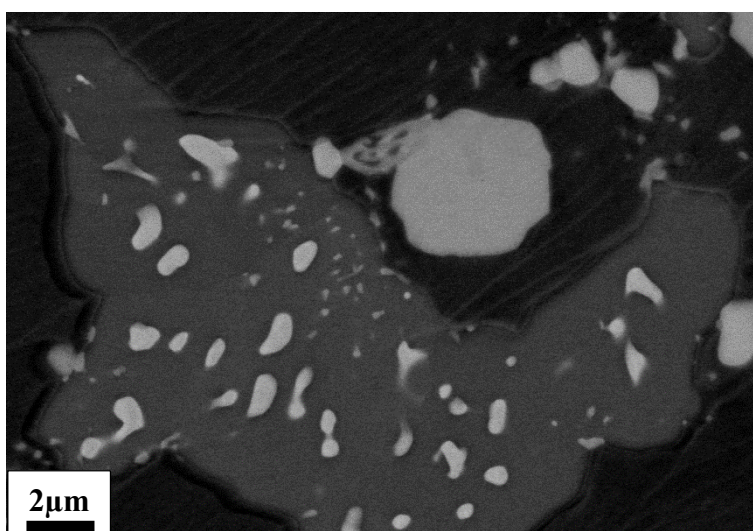
*Obr. 51: Slitina 30\_2 litém stavu, AsB. Detail lamelárního eutektika  $Fe_3Al + C14 LP$ .*

### **Slitina 30\_2 po tepelném zpracování**

Struktura materiálu 30\_2 po tepelném zpracování je na obr. 52. Tepelné zpracování vedlo ke koagulaci LP v eutektiku do formy hrubých světlých zakulacených částic, dále je ve struktuře patrná šedá fáze, která byla identifikována jako  $\tau_1$  s tetragonální mřížkou. V oblastech  $\tau_1$  se vyskytují drobné částice C14 LP (viz obr. 53). Objemový podíl Lavesovy fáze ve struktuře  $\approx 7$  vol. %, podíl fáze  $\tau_1 \approx 11$  vol. %, podíl částic ZrC  $< 0,5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_2 po tepelném zpracování je  $(352 \pm 9)$  HV2.



*Obr. 52: Slitina 30\_2 po tepelném zpracování, AsB.*



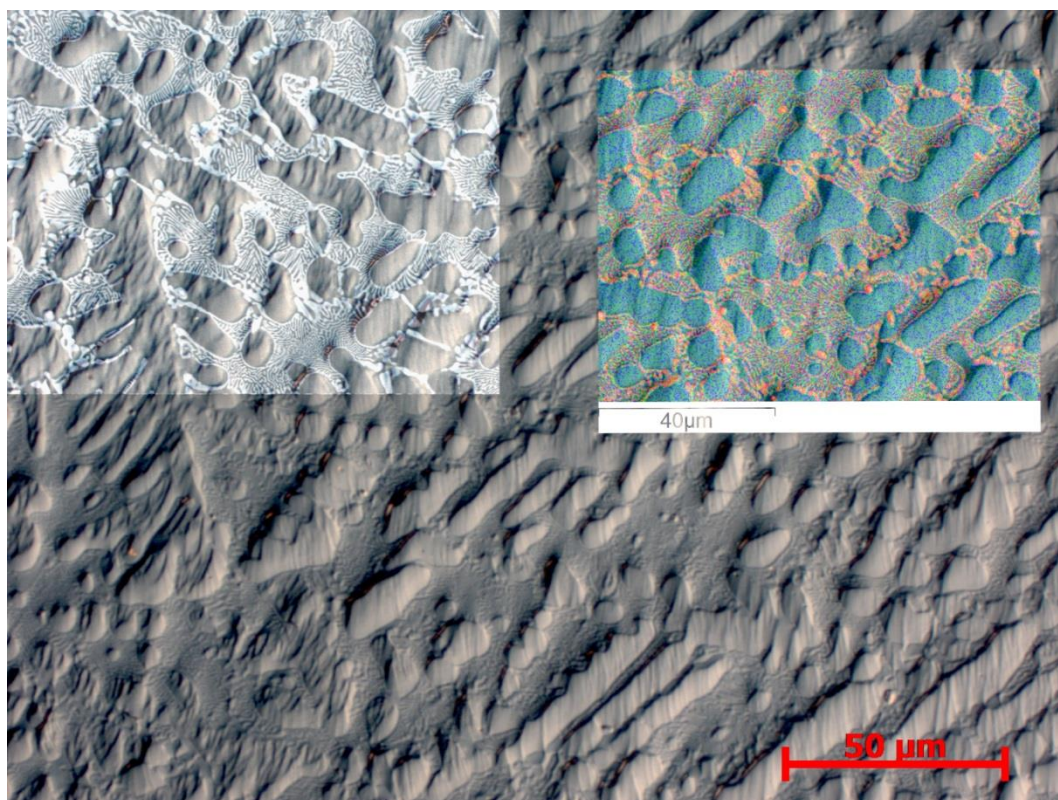
*Obr. 53: Slitina 30\_2 po tepelném zpracování, AsB. Detail struktury. Tmavá fáze je matrice  $Fe_3Al$ , šedá oblast je fáze  $\tau_1$ , kulatá částice je kubická LP, drobné světlé částice jsou hexagonální LP.*

### **Slitina 30\_5, litý stav (Fe-30,1Al-5,2Zr)**

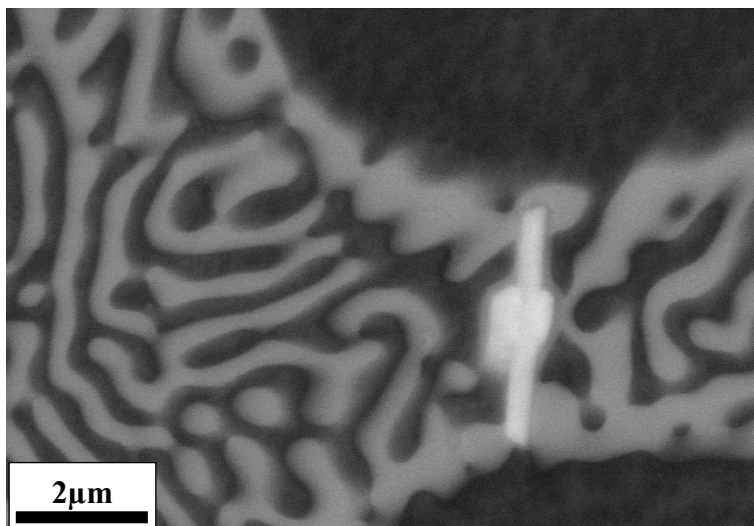
Struktura slitiny v 30\_5 v litém stavu je zřejmá z obr. 54. Snímek byl pořízen s využitím korelativní mikroskopie. Podklad znázorňuje strukturu viditelnou pomocí LOM v C-DIC,



vlevo je překryt SEM snímek v BSE, vpravo je EDS mapa ukazující distribuci Zr (červeně), Fe (modře) a Al (zeleně). Detail struktury je na obr. 55. Struktura je tvořena lamelárním eutektikem  $\text{Fe}_3\text{Al}$  + LP s ostrůvky  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Objemový podíl eutektika ve struktuře je přibližně 55 vol. %, podíl částic  $\text{ZrC}$  < 0.5 vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_5 v litém stavu je  $(434 \pm 6)$  HV2.



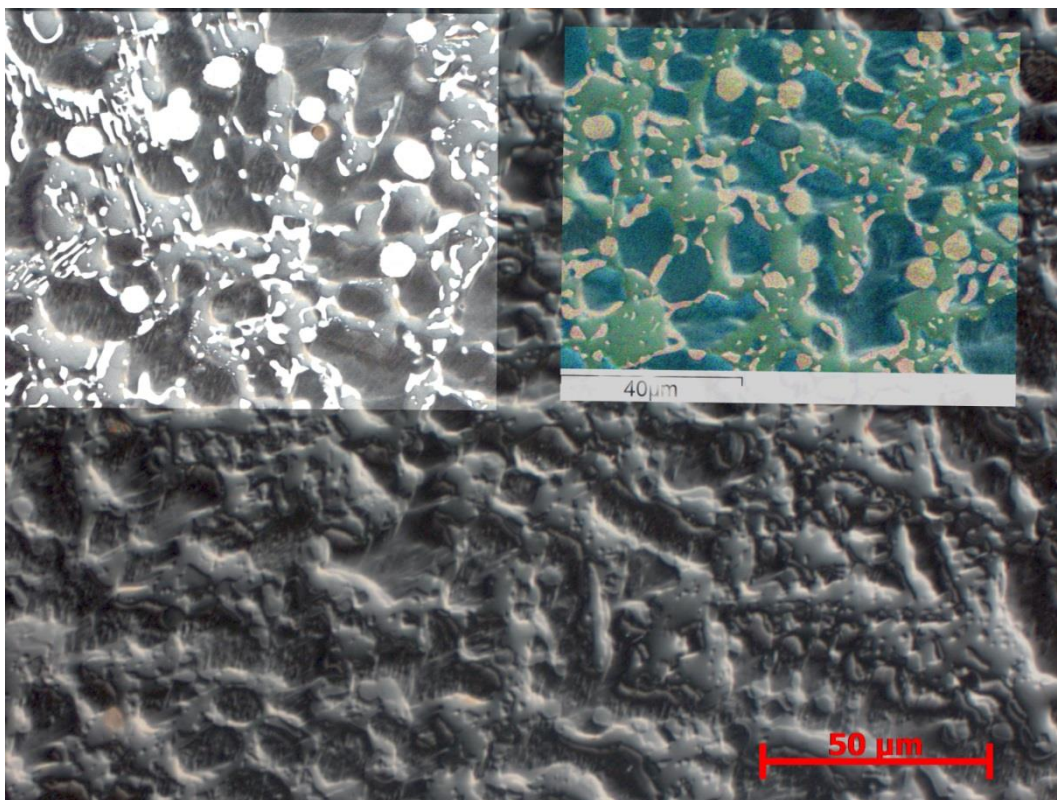
Obr. 54: Slitina 30\_5 v litém stavu, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C-DIC; vlevo nahoře AsB; vpravo nahoře EDS mapa distribuce Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře).



*Obr. 55: Slitina 30\_5 v litém stavu, AsB. Lamelární eutektikum  $Fe_3Al$  + hex. LP se světlou částicí ZrC.*

### **Slitina 30\_5 po tepelném zpracování**

Struktura materiálu 30\_5 po tepelném zpracování je na obr. 56. Podklad snímku je LOM, vlevo je překryt BSE, vpravo EDS mapou. Příklad fázové analýzy společně s detailním snímek struktury je na obr. 24, kde jsou vyznačeny jednotlivé fáze vyskytující se ve struktuře. EDS a EBDS analýza potvrdily výskyt 4 fází. Kulaté světlé částice byly identifikovány jako LP s kubickou mřížkou, drobnější podlouhle částice jsou LP s mřížkou hexagonální. Šedá fáze je  $\tau_1$  s tetragonální mřížkou a tmavá fáze je  $Fe_3Al$ . Výsledky kvantitativní bodové EDS analýzy jednotlivých fází jsou uvedeny v tab. 5. Objemový podíl Lavesovy fáze ve struktuře  $\approx 20$  vol. %, podíl fáze  $\tau_1 \approx 30$  vol. %, podíl částic  $ZrC < 0,5$  vol. %. Objemová tvrdost materiálu 30\_5 po tepelném zpracování je  $(517 \pm 8)$  HV2.



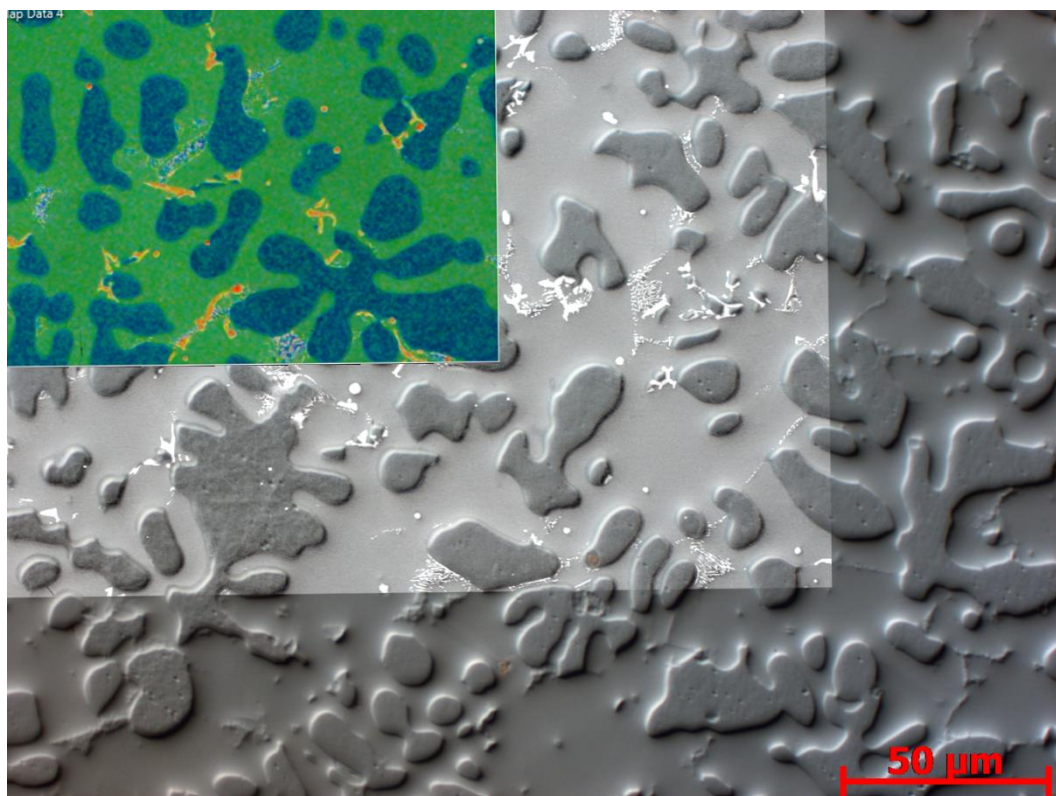
Obr. 56: Slitina 30\_5 po tepelném zpracování, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C-DIC; vlevo AsB; vpravo nahoře EDS mapa znázorňující distribuci Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře).

#### 4.1.3 Slitiny obsahující 35 at. % Al

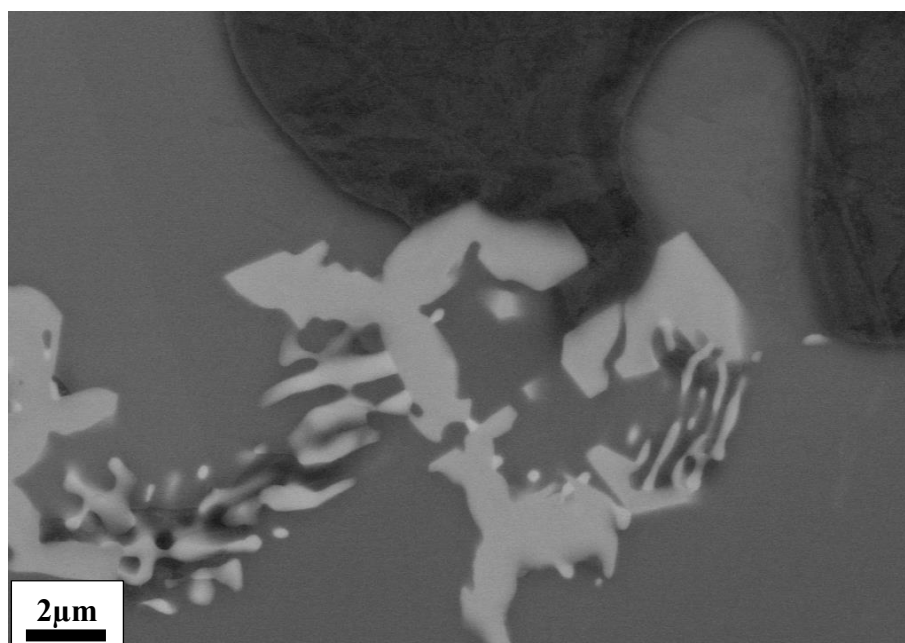
##### Slitina 35\_5, litý stav (Fe-35,5Al-5,2Zr)

Na obr. 57 je snímek struktury slitiny 35\_5 v litém stavu pořízený korelativní mikroskopií. Podkladový snímek je ze světelného optického mikroskopu, je překryt snímkem z SEM a v levém horním rohu je EDS mapa distribuce Fe (modře), Al (zeleně) a Zr (červeně). Matrici tvoří fáze  $\tau_1$  (šedá v BSE, zelená v EDS) v níž jsou ostrůvky  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (v BSE zelenomodré), dále zde nacházíme drobné částice LP tvořící eutektikum s matricí (viz obr. 58). Objemový podíl fáze  $\tau_1$  je přibližně 60 vol. %, podíl Lavesovy fáze  $< 2$  %. Objemová tvrdost materiálu 35\_5 v litém stavu je  $(536 \pm 26)$  HV2.





Obr. 57: Slitina 35\_5 v litém stavu, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C-DIC, MAG 500x; vlevo AsB; vlevo nahoře EDS mapa znázorňující distribuci Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře).

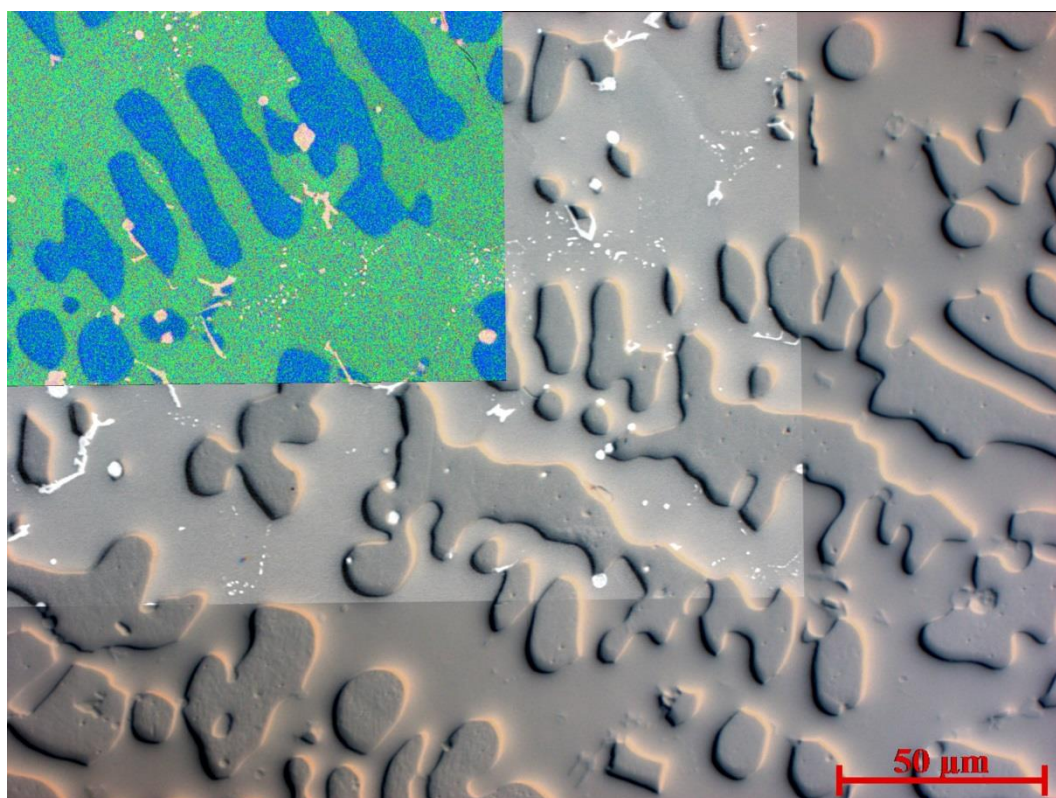


Obr. 58: Slitina 35\_5 litém stavu, AsB, detail struktury. Nejtmavší fáze je  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , šedá matrice je fáze  $\tau_1$ , v níž se nachází tenké lamely LP.

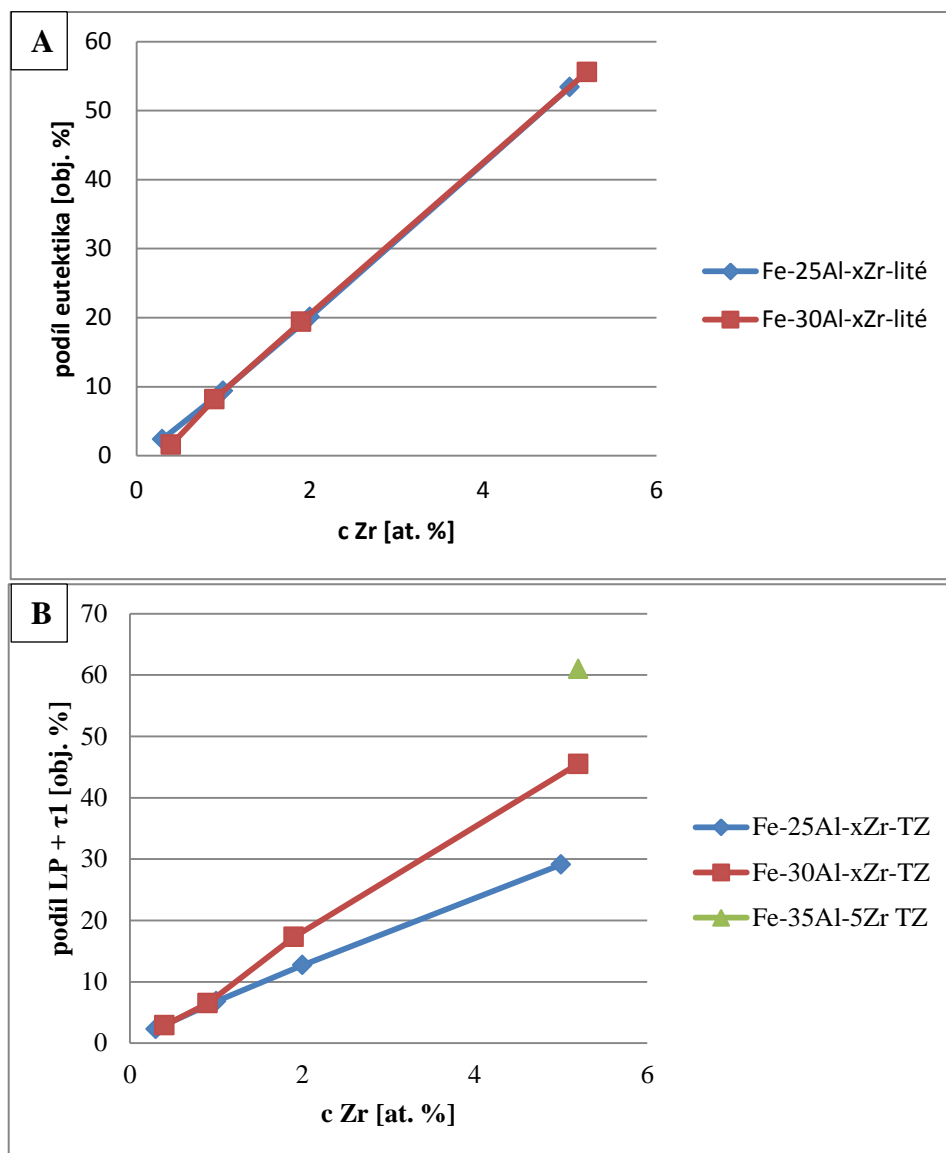


### Slitina 35\_5 po tepelném zpracování

Po tepelném zpracování nedoznala struktura slitiny 35\_5 žádných výrazných změn (viz obr. 59). Matrici tvoří fáze  $\tau_1$  (v EDS zelená), v níž jsou distribuovány ostrůvky  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (zelenomodré). Došlo ke zhrubnutí LP do hrubších částic. Objemový podíl fáze  $\tau_1$  činí přibližně 60 vol. %, podíl částic LP < 2 vol. %. Objemová tvrdost materiálu 35\_5 po tepelném zpracování je  $(527 \pm 12)$  HV2.



Obr. 59: Slitina 35\_5 po tepelném zpracování, korelativní mikroskopie. Podkladový snímek – LOM, C.DIC, MAG 500xí; překryto AsB; vlevo nahoře EDS mapa znázorňující distribuci Zr (červeně), Al (zeleně) a Fe (modře).



Obr. 60: Podíl sekundární fáze ve struktuře v závislosti na koncentraci Zr. A) Lité – podíl eutektika; B) Tepelně zpracované – podíl LP, resp. LP+ $\tau_1$

Na obr. 60 jsou vyneseny frakční podíly zpevňující fáze obsahující Zr ve slitinách v závislosti na koncentraci Zr. V litém stavu je vynesena podíl eutektika, který narůstá lineárně s přidavkem Zr, slitiny obsahující 25 a 30 at. % Al se v tomto ohledu neliší. Po tepelném zpracování je možné si povšimnout strmějšího nárůstu podílu Zr-obsahujících fází u slitin s 30 at. % Al. Tento nárůst lze vysvětlit tvorbou fáze  $\tau_1$ , která spotřebovává v porovnání s LP přibližně třikrát méně Zr.

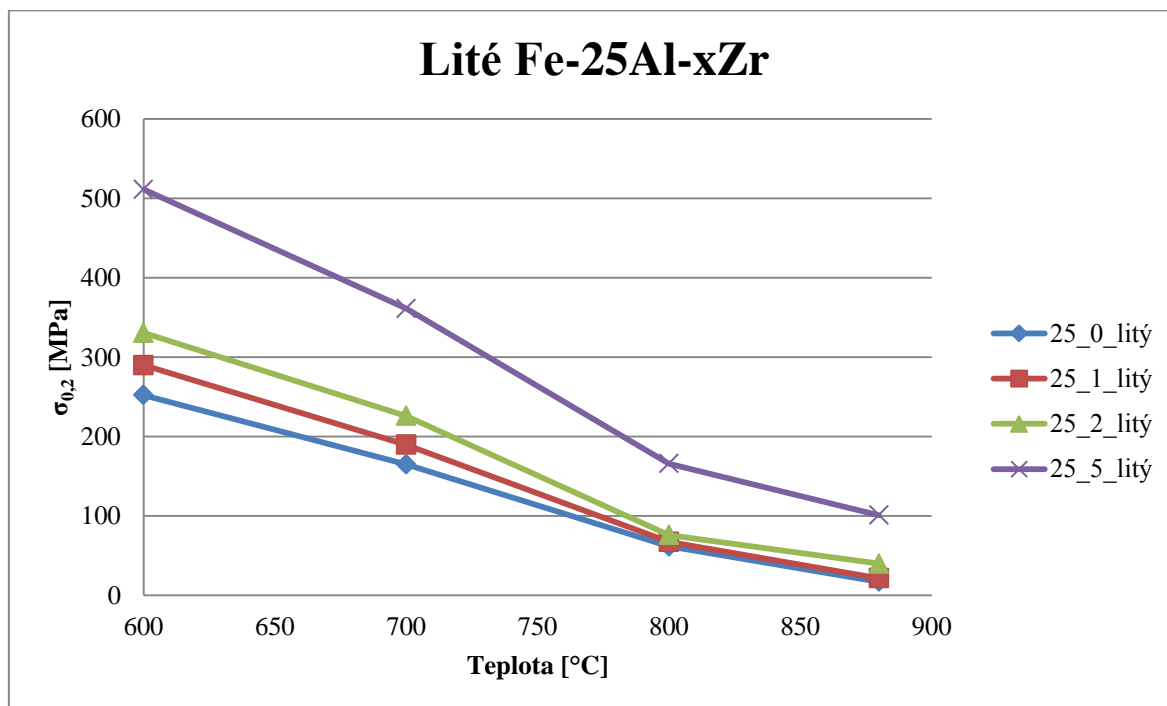
## 4.2 Vysokoteplotní mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti byly určovány vysokoteplotní zkouškou v tlaku, slitiny byly testovány v litém i vyžíhaném stavu za teplot v rozmezí 600 – 880 °C. V grafech jsou vyneseny závislosti smluvní meze kluzu na teplotě, koncentraci Al či podílu sekundární fáze LP, resp. LP +  $\tau_1$ . V grafech, kde je závislost přepočtena na podíl sekundární fáze, je u slitin v litém stavu vycházeno z předpokladu, že objemový podíl LP v eutektiku činí přibližně 50 %.

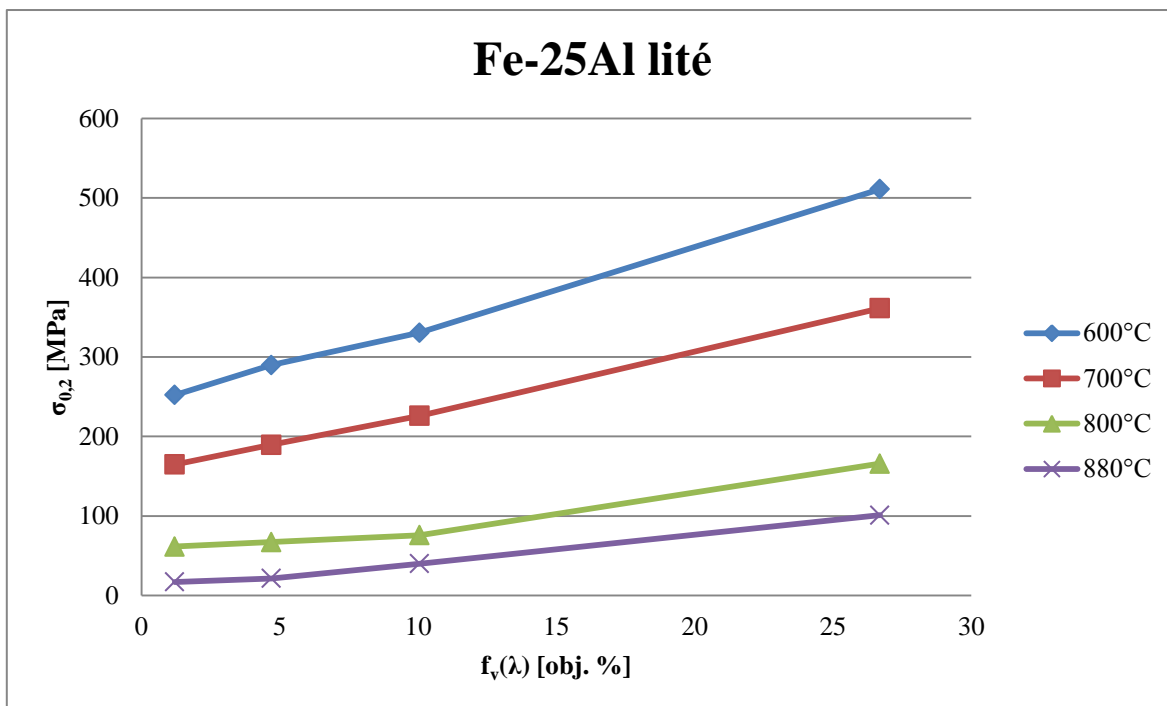
### 4.2.1 Fe-25Al-xZr

#### Litý stav

Na obr. 61 a 62 jsou vyneseny závislosti smluvní meze kluzu  $\sigma_{0,2}$  na teplotě, resp. na podílu sekundární fáze obsahující Zr. Hodnoty meze kluzu lineárně narůstají s rostoucím podílem zpevňující fáze, klesají s teplotou. U slitin legovaných 0,3 až 2 at. % Zr je za teplot nad 800 °C nárůst  $\sigma_{0,2}$  zanedbatelný. Slitina 25\_5 vykazuje v celém testovaném rozsahu teplot přibližně dvojnásobné hodnoty napětí na mezi kluzu.



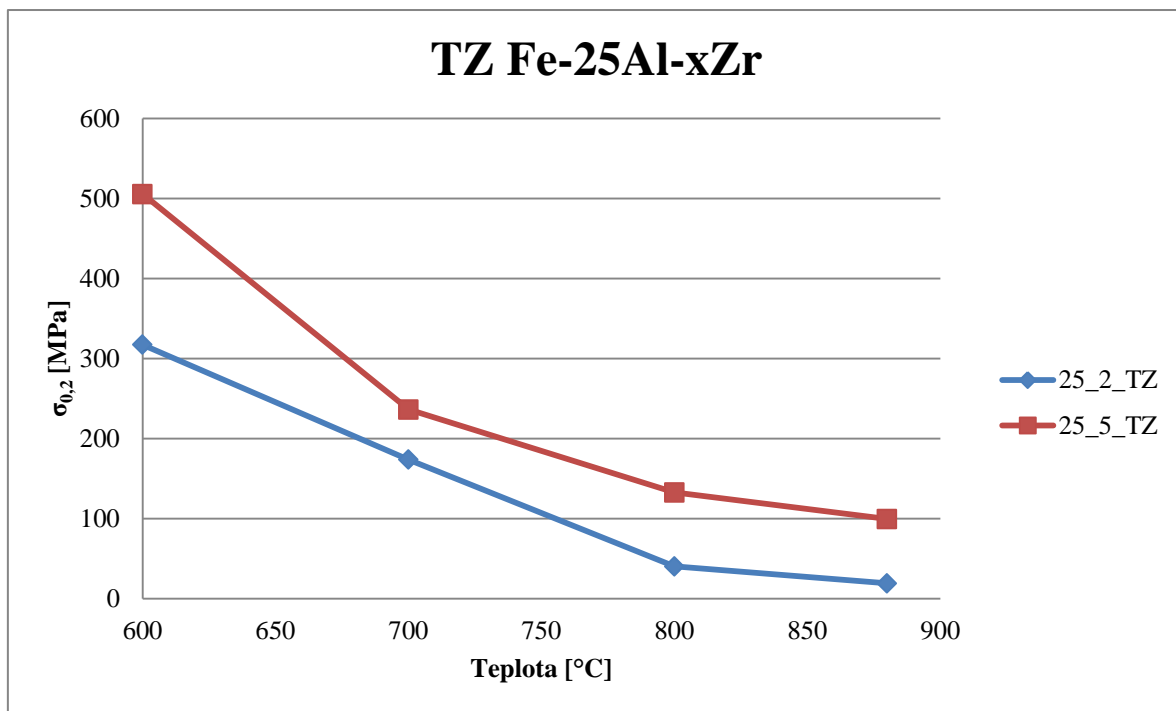
Obr. 61: Fe-25Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě.



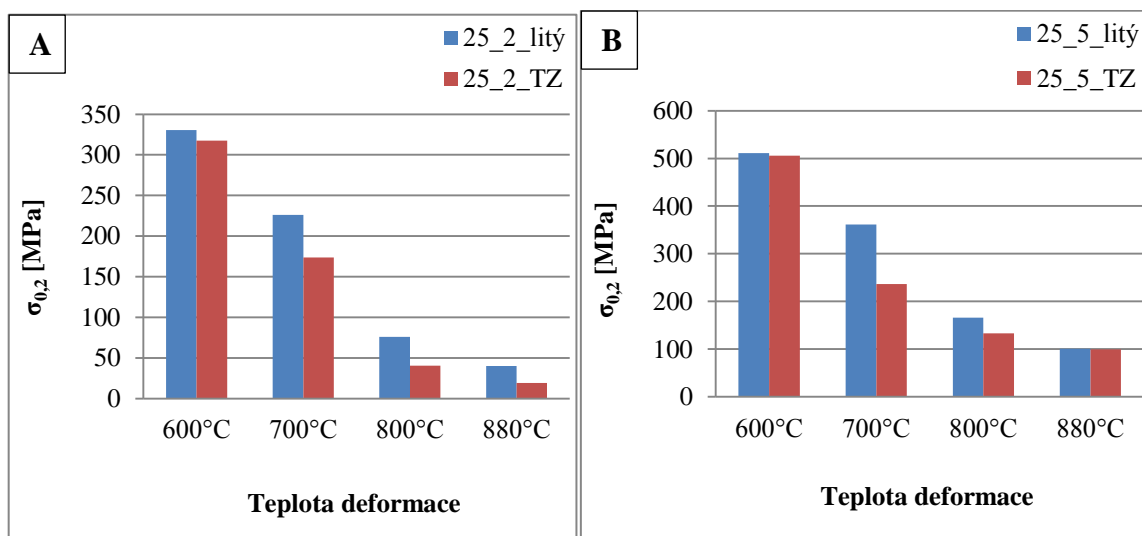
Obr. 62: Fe-25Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na objemovém podílu LP.

### Po TZ

V grafu na obr. 63 jsou vyneseny hodnoty  $\sigma_{0.2}$  slitin 25\_2 a 25\_5 po tepelném zpracování v závislosti na teplotě. Závislosti vykazují podobný charakter jako v litém stavu; s rostoucí teplotou hodnoty meze kluzu klesají, s rostoucím podílem Zr rostou. Vliv tepelného zpracování na mez kluzu je zřejmý z obr. 64. Tepelné zpracování a jím vyvolané strukturní změny (viz obr. 38-41) vedou k poklesu hodnot meze kluzu. V případě slitiny 25\_2 tento pokles roste s teplotou, u slitiny 25\_5 je významný za teplot 700 a 800 °C.



Obr. 63: Fe-25Al-xZr, TZ. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě.

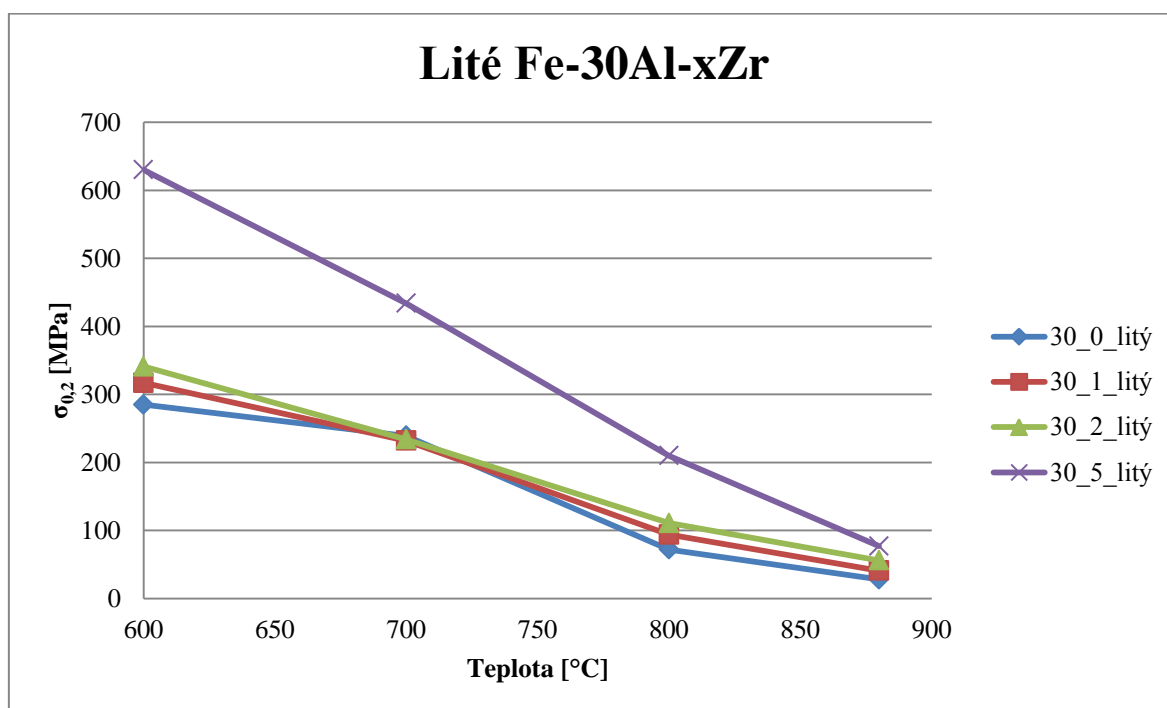


Obr. 64: Vliv TZ na  $\sigma_{0.2}$ . A) Slitina 25\_2; B) Slitina 25\_5.

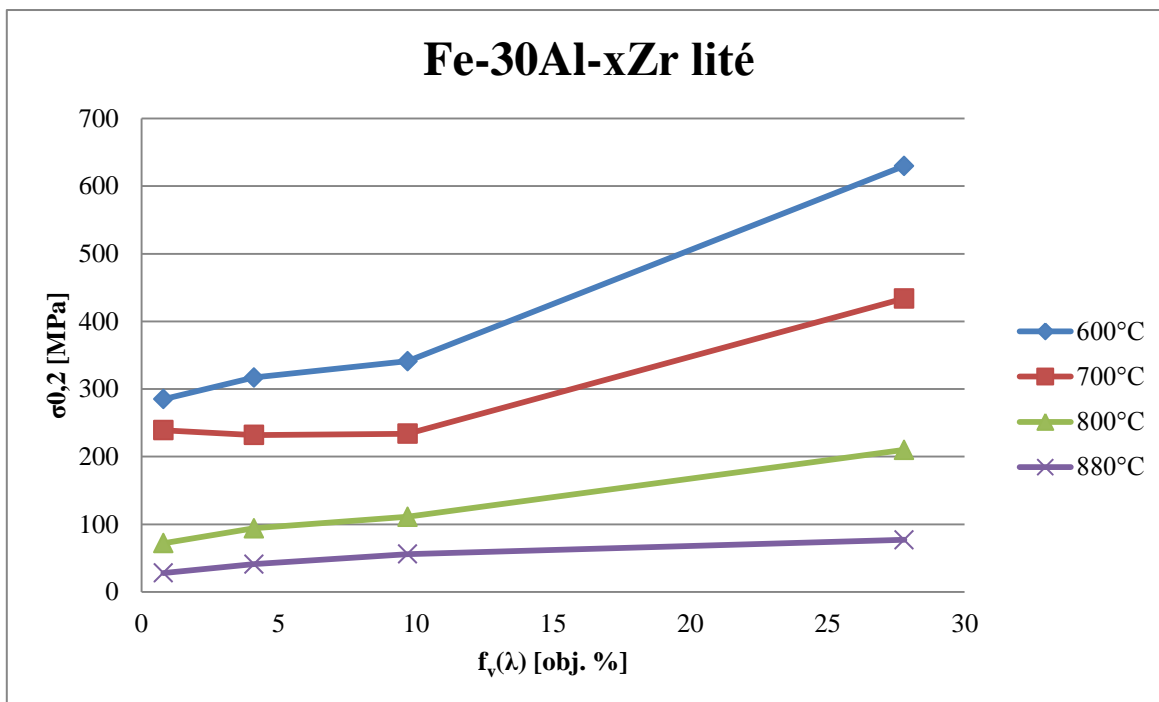
#### 4.2.2 Fe-30Al-xZr

##### Litý stav

Závislosti smluvní meze kluzu na teplotě a složení slitiny s 30ti procentním obsahem Al jsou vyneseny v grafech na obr. 65 a obr. 66. V testovaném rozsahu teplot klesá  $\sigma_{0,2}$  s rostoucí teplotou, hodnoty rostou s přidavkem Zr, resp. s podílem LP ve struktuře. Při přidavku Zr do 2 at. % je nárůst pevnosti jen mírný, při přidavku 5 at. % Zr jsou hodnoty  $\sigma_{0,2}$  v celém testovaném rozsahu teplot přibližně dvojnásobné.



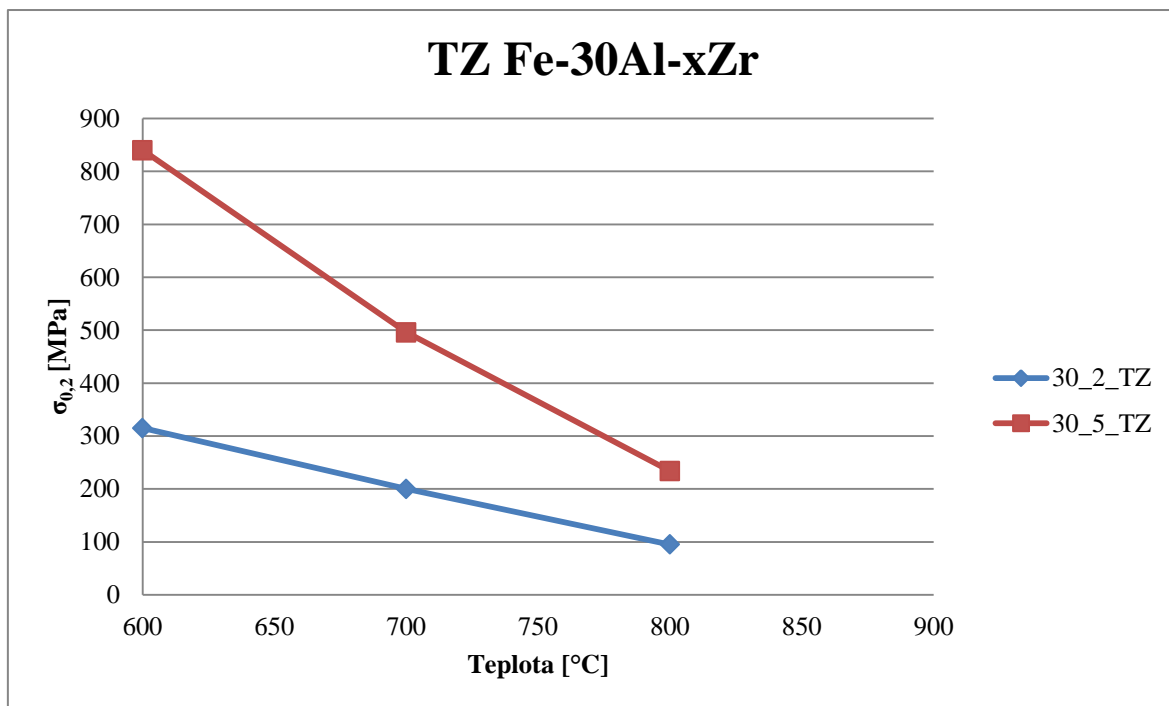
Obr. 65: Fe-30Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě.



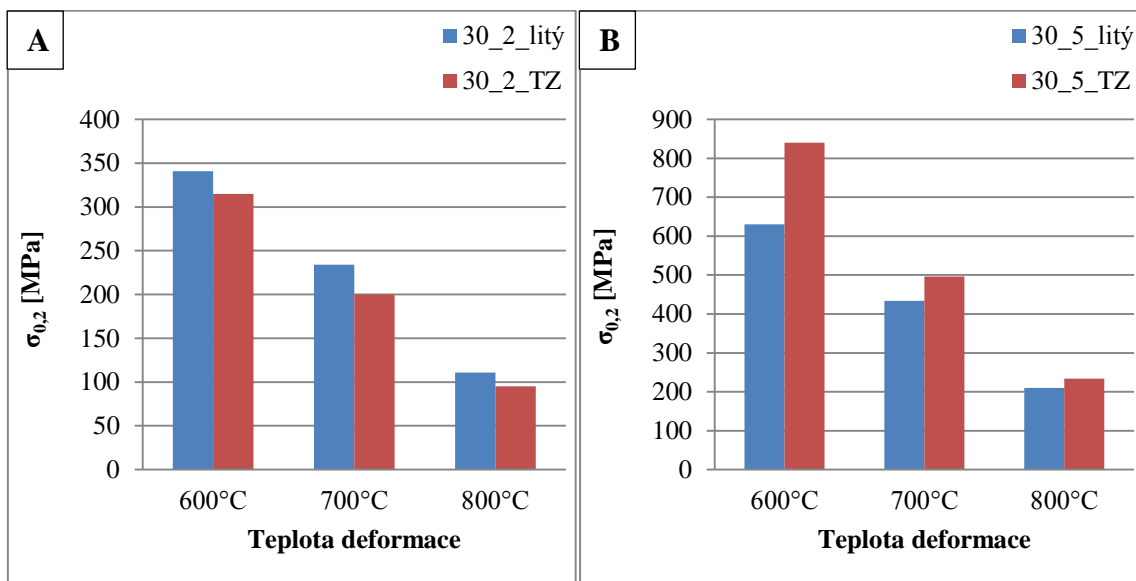
Obr. 66: Fe-30Al-xZr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na objemovém podílu LP.

## Po TZ

Teplotní závislost smluvní meze kluzu v tlaku slitin s obsahem 30 at. % Al a 2, resp. 5 % Zr jsou vyneseny v grafu na obr. 67. V testovaném rozsahu teplot s rostoucí teplotou lineárně klesá  $\sigma_{0,2}$  a snižuje se rozdíl hodnot meze kluzu slitin. Vliv tepelného zpracování je zřejmý z grafů na obr. 68A a 68B. Zatímco slitina legovaná dvěma procenty Zr vykazuje po TZ pokles meze kluzu, tepelné zpracování materiálu 30\_5 vedlo k výraznému zpevnění. Pokles hodnot je pravděpodobně spjat se změnou morfologie LP (transformace eutektika do hrubých kulatých útvarů) a s poklesem množství zakalených vakancí v B2 Fe<sub>3</sub>Al, nárůst  $\sigma_{0,2}$  lze vysvětlit tvorbou fáze  $\tau_1$  (nárůstem celkového podílu tvrdé fáze ve struktuře).



Obr. 67: Fe-30Al-xZr, TZ. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě.

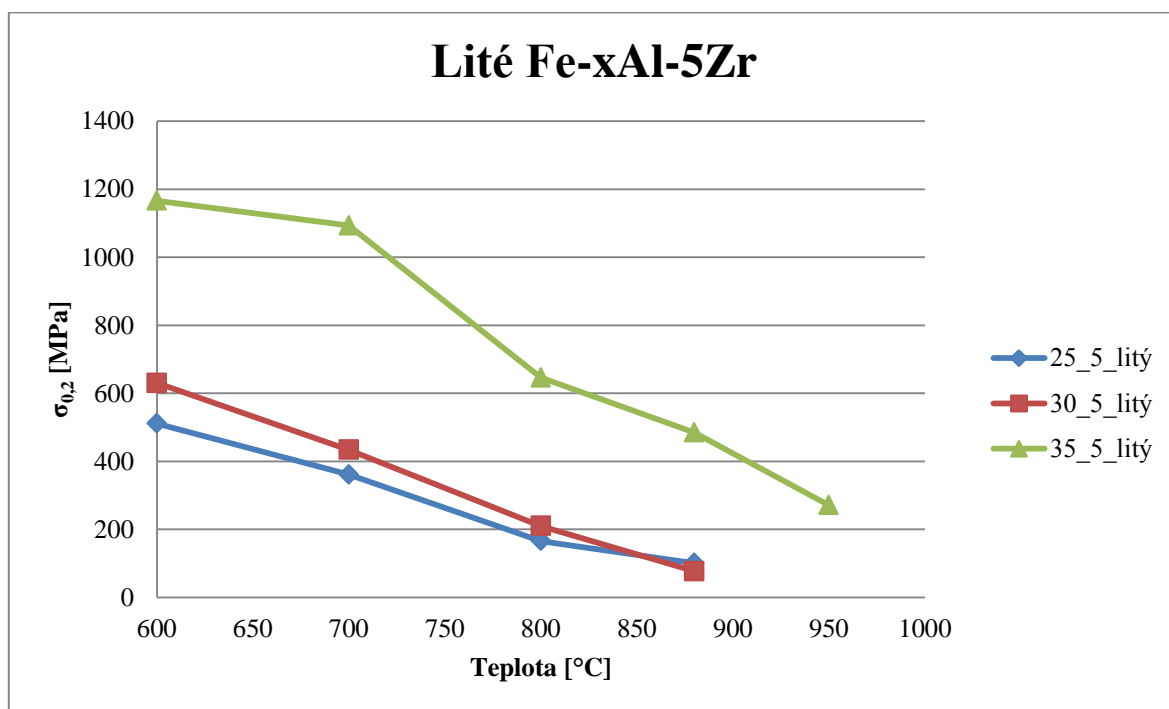


Obr. 68: Vliv TZ na smluvní mez kluzu v tlaku. A) Slitina 30\_2; B) Slitina 30\_5.

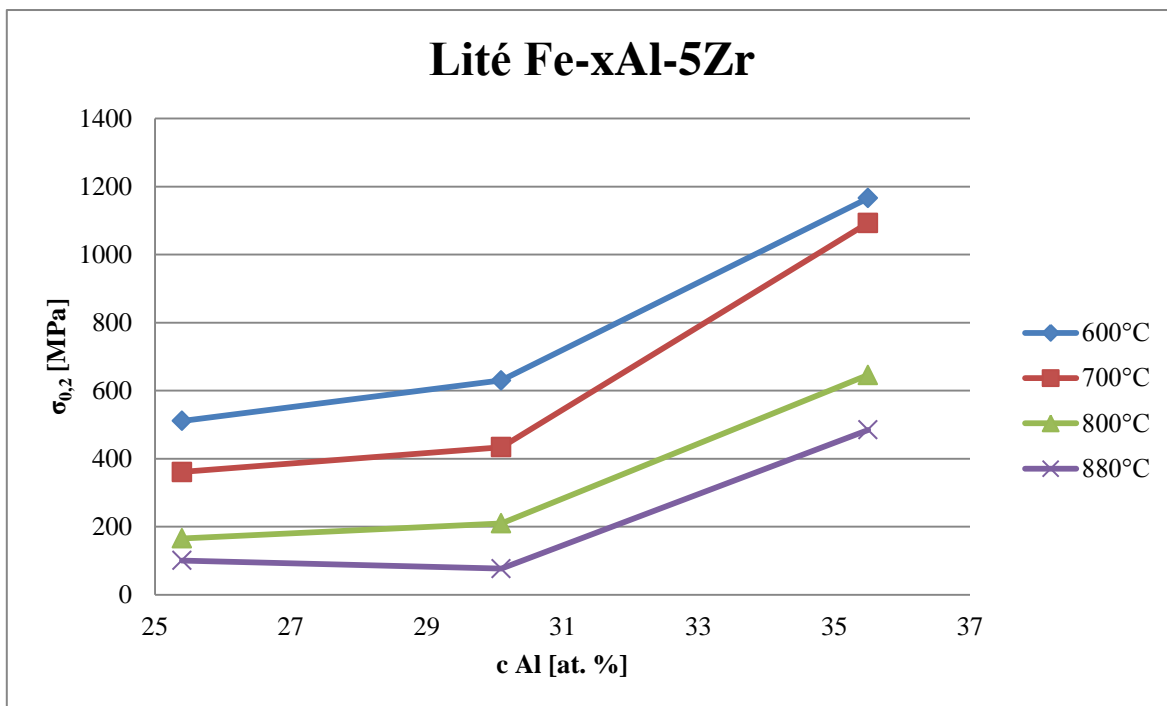


### 4.2.3 Fe-xAl-5Zr

Z obr. 69 a obr. 70 je zřejmý pozitivní vliv rostoucího podílu obsahu hliníku na vysokoteplotní mechanické vlastnosti slitin legovaných pěti procenty Zr. U slitiny 30\_5 je mírný nárůst meze kluzu v tlaku zřejmý do teploty 800 °C. V případě slitiny 35\_5 jsou hodnoty meze kluzu v celém rozsahu teplot výrazně vyšší, tato slitina si zachovává vysoké hodnoty  $\sigma_{0,2}$  i za teploty 880°C, kdy hodnota meze kluzu v tlaku stále téměř odpovídá materiálu 25\_5 při teplotě 600 °C. Výrazný nárůst vysokoteplotní pevnosti u slitiny 35\_5 je zapříčiněn velmi pevnou maticí  $\tau_1$ . Nutno však podotknout, že tohoto nárůstu bylo docíleno na úkor houževnatosti, vzorky se ještě za teploty deformace 800 °C porušily křehce (obr. 71).



Obr. 69: Fe-xAl-5Zr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na teplotě.



Obr. 70: Fe-xAl-5Zr, lité. Závislost meze kluzu v tlaku na koncentraci Al.



Obr. 71: Vzorky materiálu 35\_5 po tlakových testech. Zleva vzorky deformované za teploty 600, 700, 800, 880 a 950 °C.

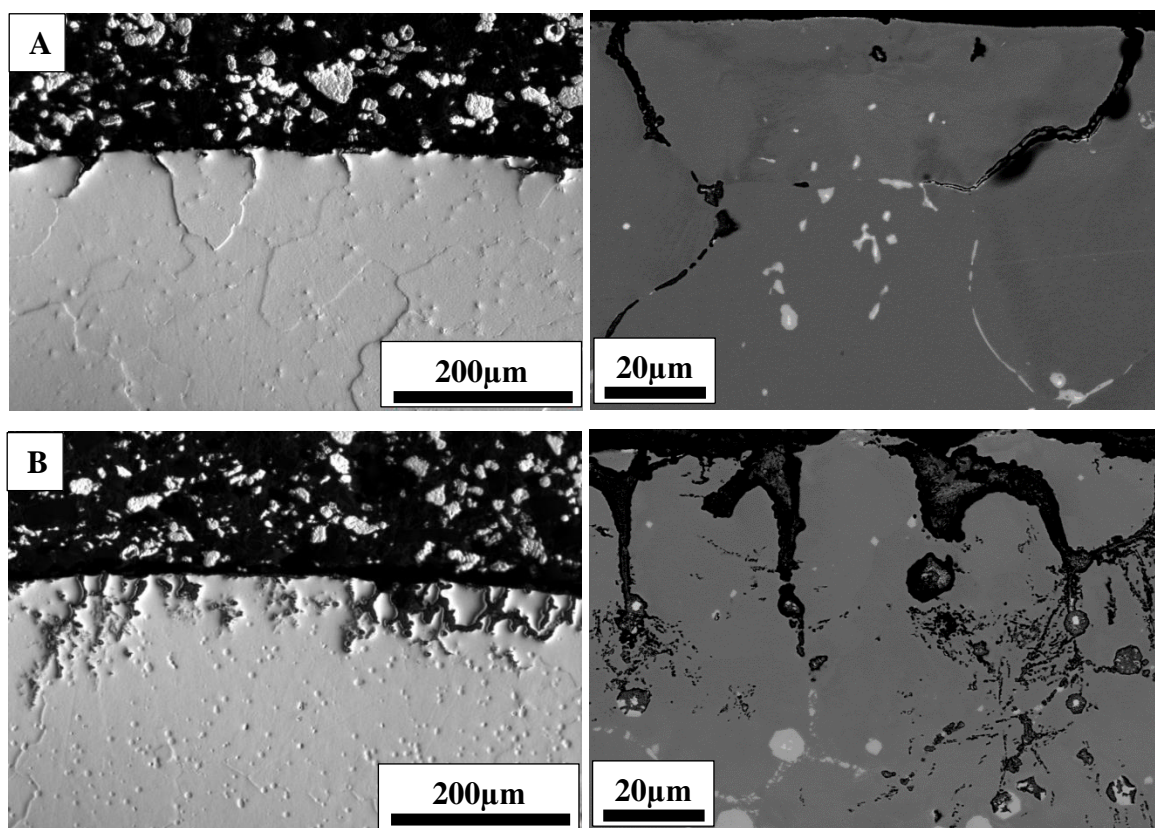
### 4.3 Vysokoteplotní oxidace

Pro posouzení vlivu přídavku Zr byly na vybraných slitinách realizovány cyklické vysokoteplotní oxidační testy. V průběhu oxidace byly měřeny hmotnostní přírůstky, z nichž byly stanoveny zdánlivé parabolické konstanty určující rychlost oxidace, resp. míru odolnosti slitin vůči vysokoteplotní oxidaci. Charakter a hloubka oxidace byly zkoumány pomocí LOM, SEM a EDS v příčném řezu. Oxidy byly identifikovány pomocí XRD.

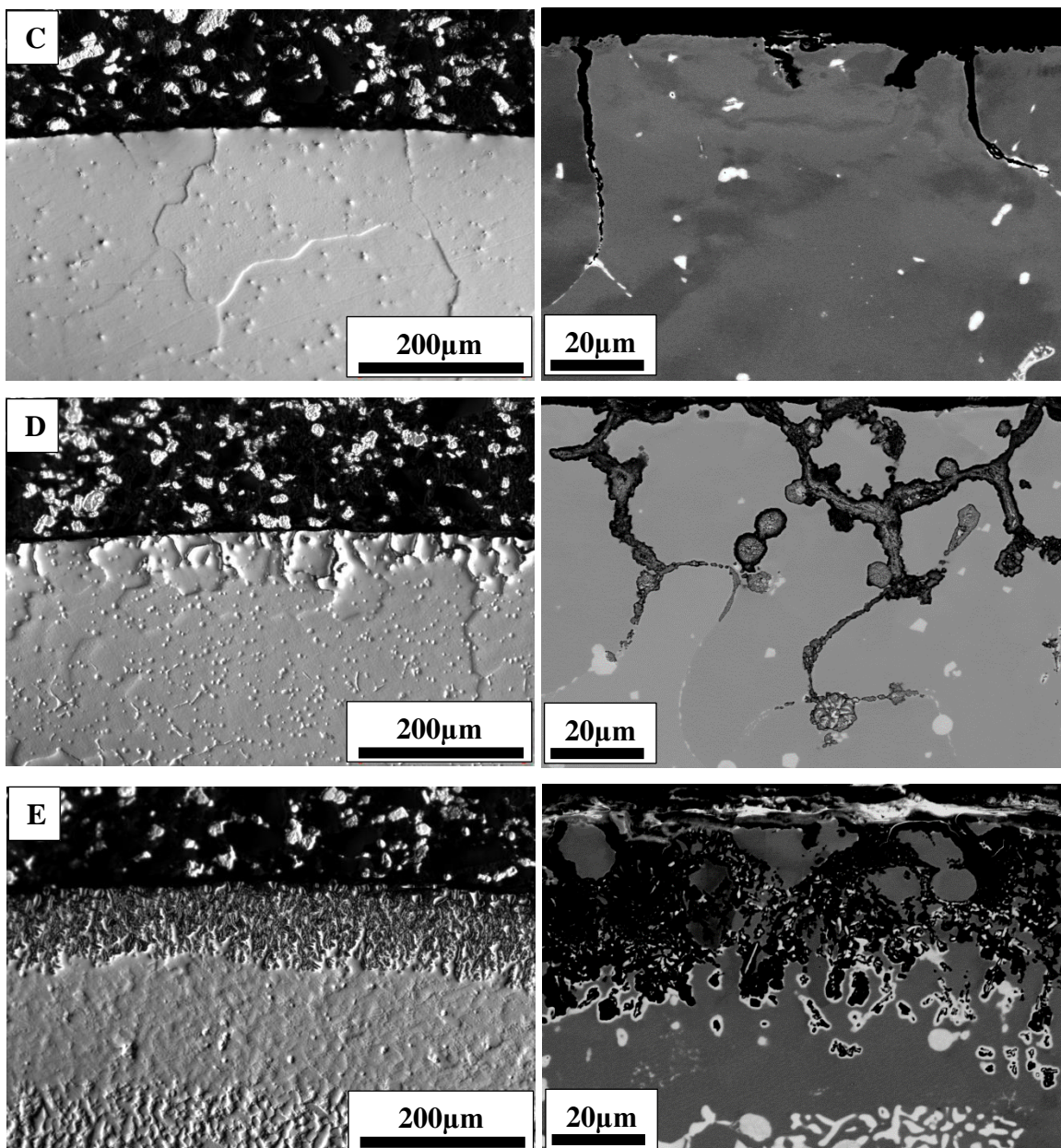
#### 4.3.1 Struktura

Pro sledování oxidace byly vybrány slitiny 25\_0; 25\_1; 30\_0; 30\_1 a 30\_5. Charakter oxidačního napadení vybraných slitin po 500 hodinách za teploty 900 °C je zřejmý z obr. 72. Snímky struktury v příčném řezu pořízené optickým mikroskopem jsou v levém sloupci, v pravém sloupci jsou SEM snímky v BSE. U všech slitin dochází především k selektivní oxidaci, přednostně jsou napadány částice LP, které se vyskytují převážně podél hranic zrn, kudy oxidace přednostně proniká do materiálu. Ze snímků je zřejmé, že rozsah napadení je významnější u slitin s vyšší koncentrací Zr (vyšším podílem LP). U slitin 25\_0, 30\_0 a 30\_1 je oxidace omezena téměř výhradně na částice LP. Na metalografickém výbrusu slitiny 25\_1 lze pozorovat, že oxidace u povrchu postupovala přednostně po hranicích zrn, poté se začala paprskovitě šířit i do matrice  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Ve slitinách s nejnižším obsahem Zr postupovala oxidace podél tenkých blan LP nacházejících se po hranicích zrn, u slitin s 1 at. % Zr oxidace napadá i větší globulární částice - viz detailní snímek oxidací napadené globulární částice LP na obr. 73. Na obr. 74 je přehledový snímek struktury materiálu 30\_5 v příčném řezu po oxidačních testech. Jsou zde vidět 4 odlišné oblasti. U povrchu vzorku (na snímku nahoře) je zoxidovaný materiál (I), pod ním se nachází tenká jednofázová oblast  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (II), následuje dvoufázová oblast  $\text{Fe-Al} + \text{LP}$  (III), nejbližše středu je třífázová oblast, kde se vyskytuje matrice  $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{LP} + \tau_1$  (IV). Chemická složení oblastí I, III a IV jsou v tab. 6. Oblast IV představuje základní třífázový materiál neovlivněný oxidací. Oblast III je dvoufázová ( $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{LP}$ ). Absenci fáze  $\tau_1$  v této oblasti lze vysvětlit ochuzením této oblasti o Al, který odsud difundoval k povrchu. Jednofázová oblast II vypovídá o hloubce, z níž k povrchu difundoval Zr. Oblast I je tvořena především oxidy, vypovídá o hloubce, do níž pronikly atomy O. Přibližné hloubky, do nichž pronikla oxidace v jednotlivých slitinách po 500 hodinách,

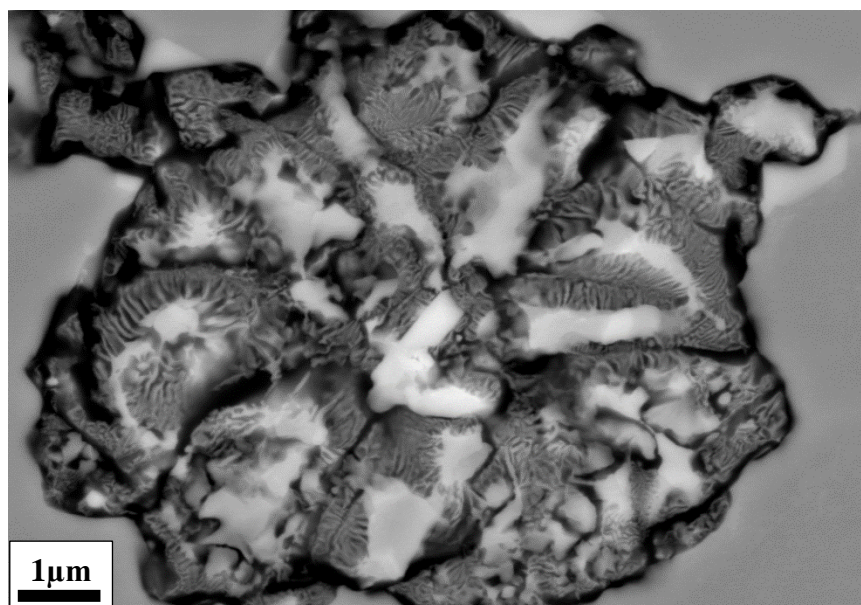
jsou shrnuty v tab. 7. Z tabulky je zřejmé, že oxidace snáze proniká do materiálu ve slitinách s vyšší koncentrací Zr a nižším obsahem Al. Na obr. 75 jsou EDS mapy ukazující distribuci Fe, Al a Zr na povrchu vzorků po vysokoteplotní oxidaci. Z map je zřejmé, že zatímco po 500 hodinách ve slitinách s nejnižší koncentrací Zr se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstva (oranžová) odlupuje, ve slitinách obsahujících 1 at. % Zr je kompaktnější. Ve slitině 30\_5 je vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poměrně kompaktní, nicméně její bariérový ochranný účinek je narušen přítomností většího množství oxidů Zr (zelené). Příklad identifikace fází na povrchu vzorečků po oxidačních testech je na obr. 76, kde je difraktogram slitiny 25\_0, v němž jsou vyznačena difrakční maxima příslušející jednotlivým identifikovaným fázím –  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , LP, oxidům Al, Fe a Zr.



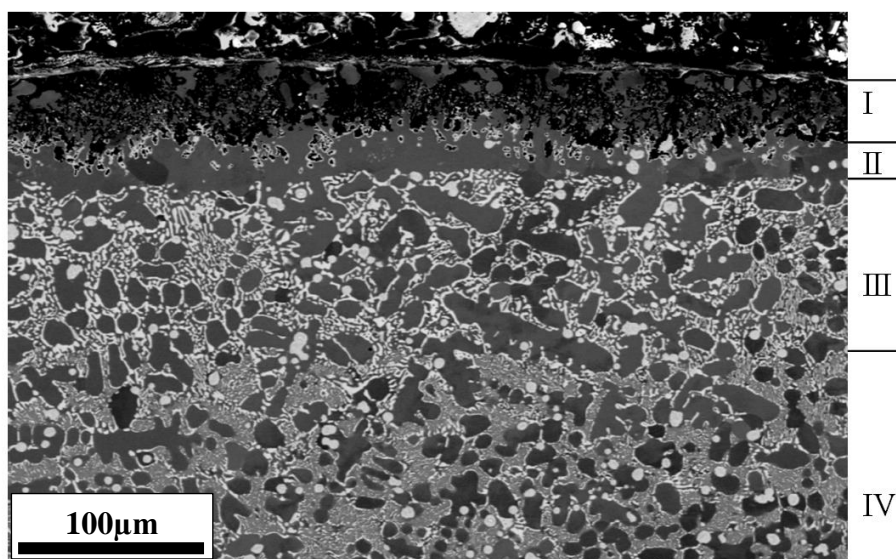




Obr. 72: Snímky struktury materiálů po cyklických oxidačních testech za teploty 900 °C po 500 hodinách. Vlevo LOM, vpravo AsB. A) 25\_0; B) 25\_1; C) 30\_0; D) 30\_1.



Obr. 73: Detailní SEM snímek oxidací napadené globulární částice LP ve slitině 30\_1.



Obr. 74: Struktura materiálu 30\_5 po oxidačních testech 900 °C/500 h.

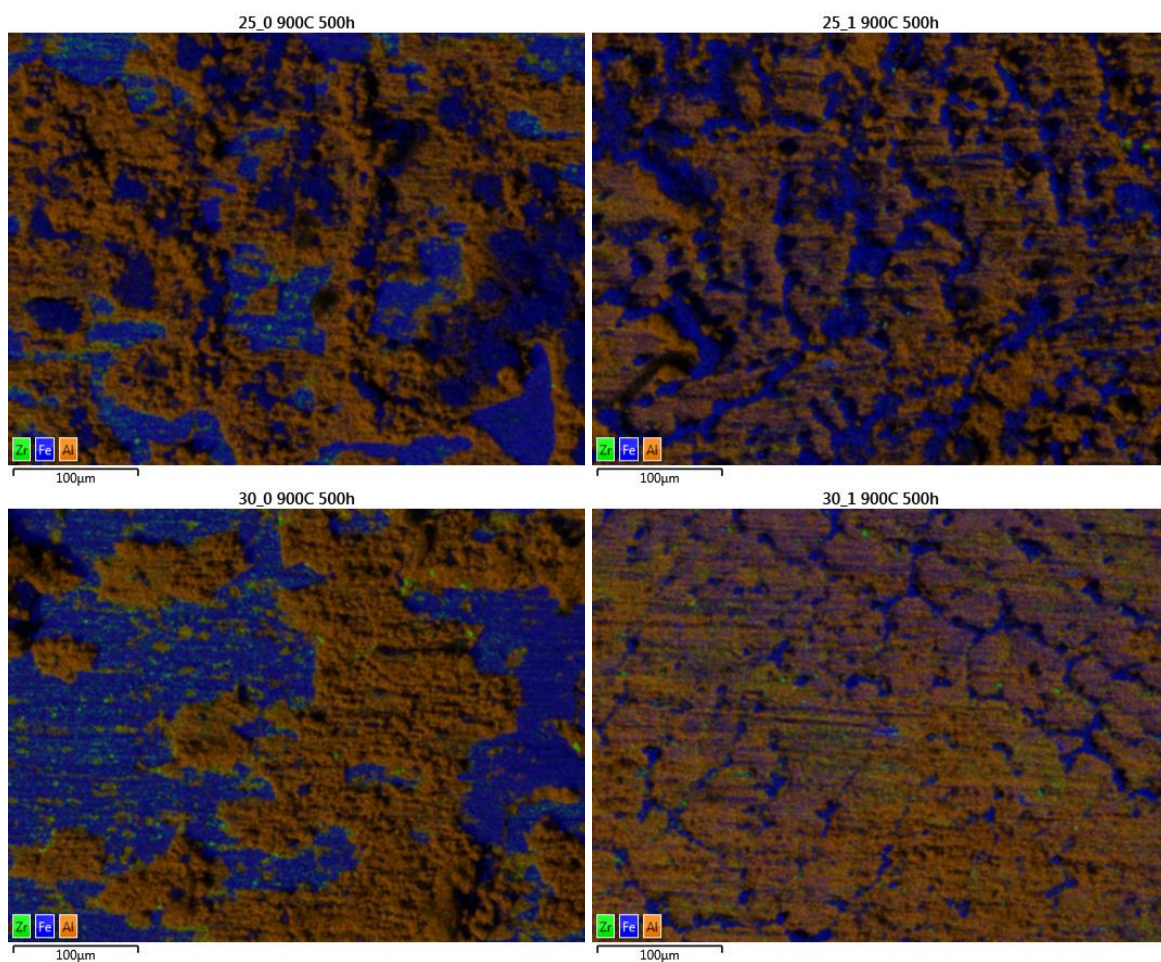
Tab. 6: Chemické složení oblasti I, III a IV vyznačených na Obr. 74.

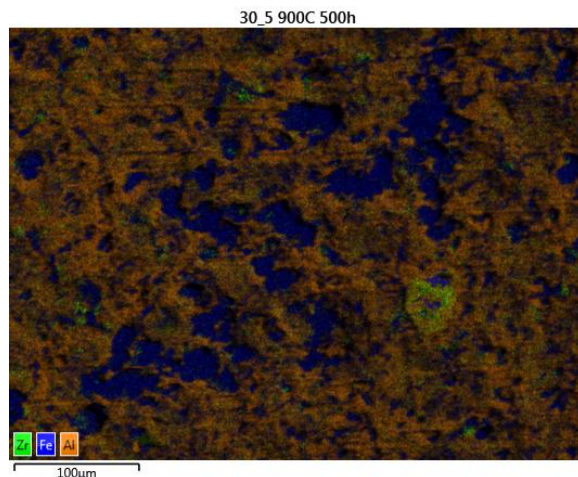
30_5_900°C_500h	O	Al	Fe	Zr
Oxid	31,5	30,9	31,2	6,4
2-fázová	-	25,7	68,5	5,8
3-fázová	-	30,4	63,7	5,9



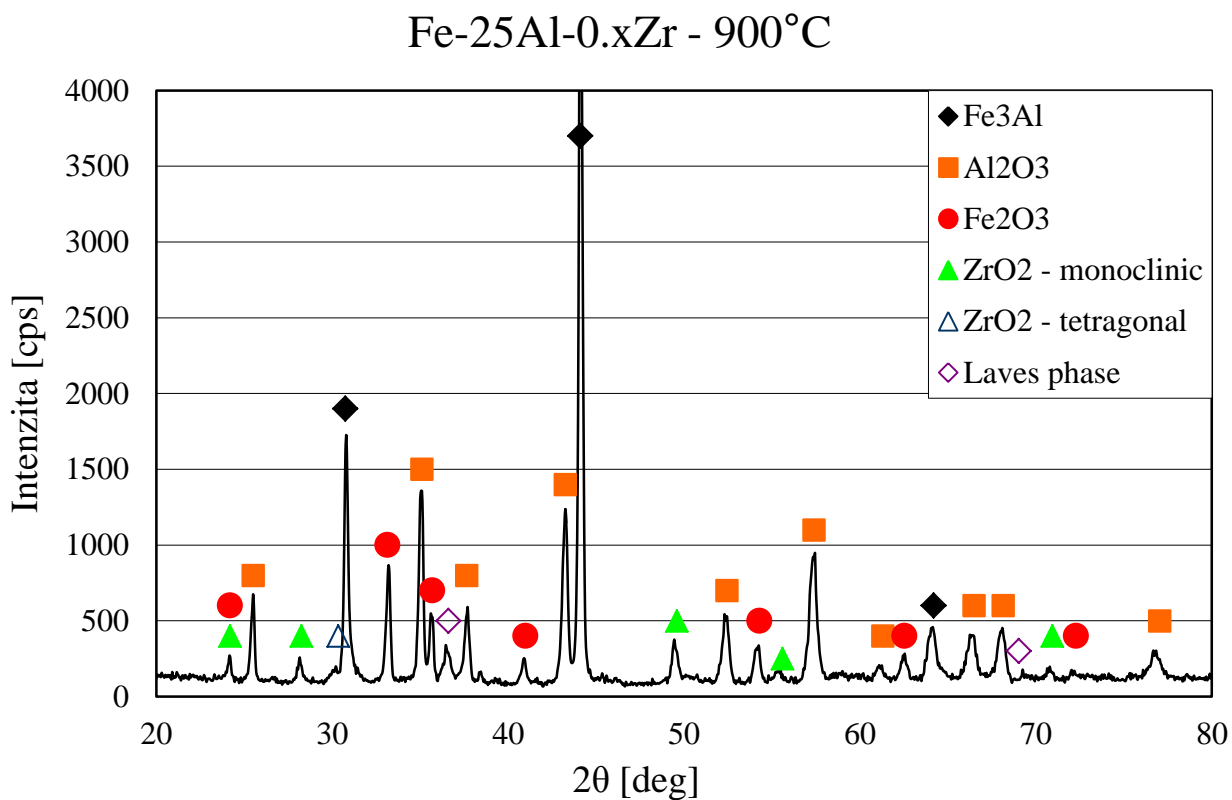
Tab. 7: Přibližná hloubka průniku oxidace za teploty 900 °C po 500 hodinách.

Slitina	Hloubka [ $\mu\text{m}$ ]
25_0	$44 \pm 15$
25_1	$89 \pm 19$
30_0	$36 \pm 13$
30_1	$63 \pm 13$
30_5	$106 \pm 9$





Obr. 75: Prvkové EDS mapy zoxidovaného povrchu testovaných slitinách po cyklické oxidaci za teploty 900 °C po 500 h. Bariérová  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstva je oranžová.



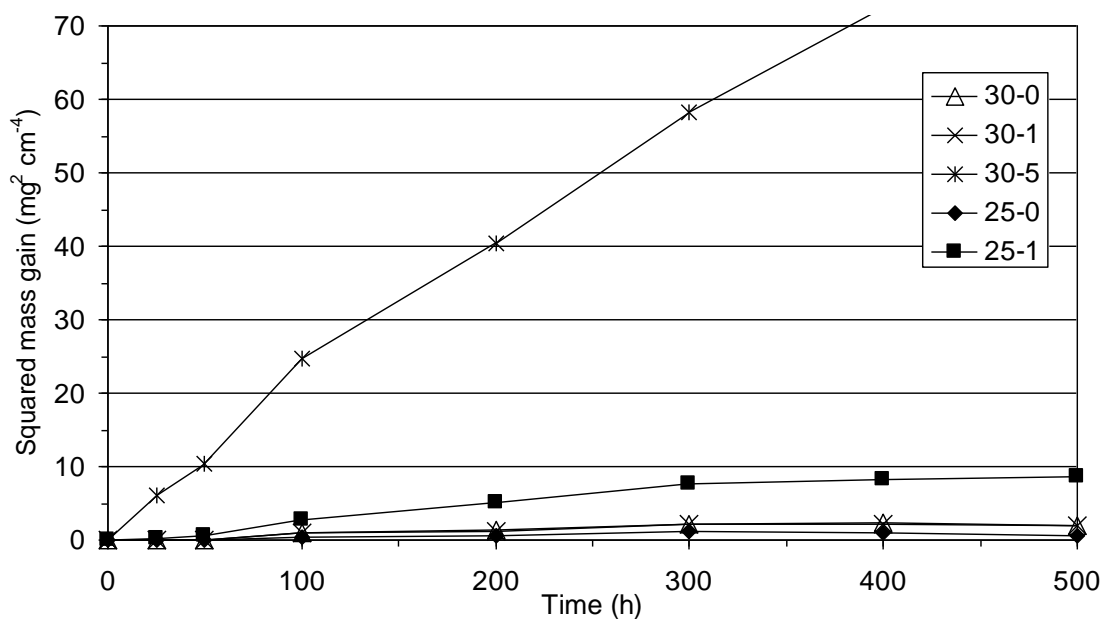
Obr. 76: XDR difraktogram oxidové vrstvy materiálu 25\_0 po cyklických oxidačních testech za teploty 900 °C po 500 h. Difrakční maxima jednotlivých identifikovaných fází jsou vyznačeny pomocí speciálních symbolů.

#### 4.3.2 Kinetika

Kinetika oxidační reakce byla zkoumána na základě měření hmotnostních přírůstků vztažených k ploše vzorku v závislosti na čase. Závislost kvadrátu hmotnostních přírůstků



vztažených k ploše v závislosti na čase je vynesena obr. 77. Nejvyšší hmotnostní přírůstky vykazuje slitina 30\_5, následuje slitina 25\_1, hmotnostní přírůstky slitin s 30 at. % jsou srovnatelné, nejnižší hmotnostní přírůstky byly naměřeny u slitiny 25\_0. V tab. 8 jsou parabolické hmotnostní konstanty vypočtené pro časový interval od 200 do 500 hodin. Je nutno poznamenat, že se jedná o „zdánlivé“ hodnoty [71], jelikož při oxidaci docházelo k pronikání kyslíku do materiálu, ale hmotnostní přírůstky vykazují parabolický tvar. Pro porovnání jsou v tabulce uvedeny hodnoty podobných slitin publikované v [41; 71].



Obr. 77: Závislost kvadrátu hmotnostního přírůstku vztaženého k ploše na čase. Sklon křivek udává hodnotu parabolické konstanty.

Tab. 8: Parabolické hmotnostní konstanty pro časový interval od 200 do 500 h

Slitiny	$k_p$ ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 900°C
<b>25-0 (Fe-25.7Al-0.3Zr)</b>	$2.8 \times 10^{-14}$
<b>25-1 (Fe-25.7Al-1.0Zr)</b>	$3.1 \times 10^{-12}$
<b>30-0 (Fe-29.3Al-0.4Zr)</b>	$6.4 \times 10^{-13}$
<b>30-1 (Fe-29.2Al-0.9Zr)</b>	$5.8 \times 10^{-13}$
<b>30-5 (Fe-30.1Al-5.2Zr)</b>	$4.1 \times 10^{-11}$
<b>Fe-20Al-0.1Zr <sup>a</sup></b>	$9 \times 10^{-14}$ [41]
<b>Fe-32Al-0.8Zr <sup>a</sup></b>	$4 \times 10^{-13}$ [41]
<b>Fe-25Al <sup>a</sup></b>	$1.0 \times 10^{-13}$ [76]

## 5. Diskuze

### 5.1 Struktura

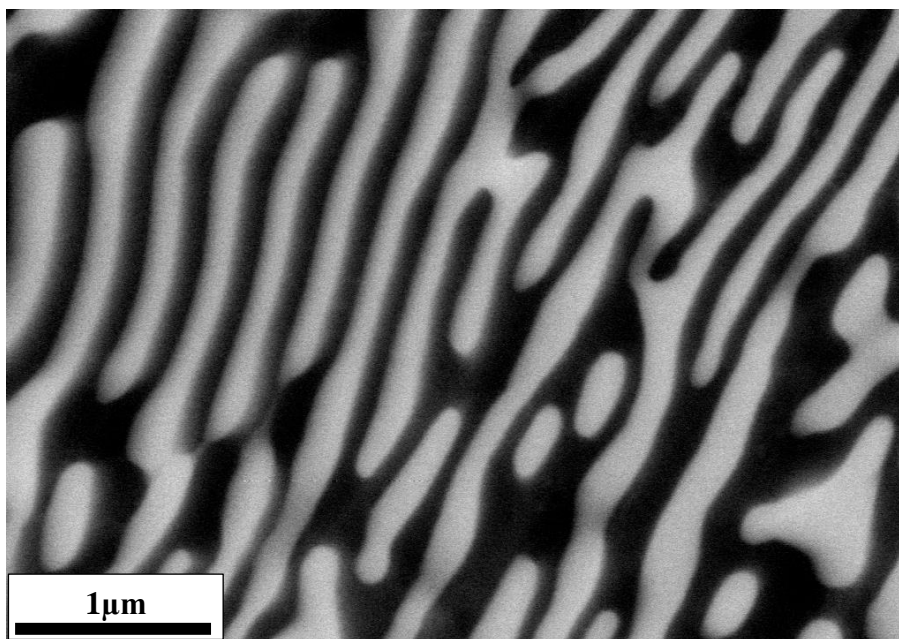
Přídavek zirkonia do slitin typu Fe-Al vede v důsledku velmi omezené rozpustnosti Zr v Fe-Al ke tvorbě ternárních intermetalických fází: Lavesovy fáze  $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$  a/nebo fáze  $\tau_1$   $(\text{Fe,Al})_{12}\text{Zr}$  v závislosti na teplotě a koncentraci Zr a Al s významnými důsledky pro jejich vlastnosti. Výskyt těchto fází byl ve slitinách potvrzen pomocí EDS a EBSD. Přehled všech pozorovaných a identifikovaných fází je shrnut v tab. 9, přičemž je nutné poznamenat, že fáze ZrC a  $\text{Zr}_2\text{CS}$  se vyskytují pouze v důsledku výskytu nečistot ve výchozích surovinách použitých pro odlití zkoumaných materiálů, především v železe.

Tab. 9: Přehled fází identifikovaných ve zkoumaných slitinách.

Fáze	Laueho gr.	Prostorová gr.	Mřížkové parametry	Osové úhly
<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>	11	225	$a = b = c = 5,79 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>FeAl</b>	11	225	$a = b = c = 2,90 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>C14 LP</b>	9	194	$a = b = 5,09 \text{ Å}; c = 8,10 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
<b>C15 LP</b>	11	227	$a = b = c = 7,14 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b><math>\tau_1</math></b>	5	139	$a = b = 8,58 \text{ Å}; c = 4,95 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>ZrC</b>	11	225	$a = b = c = 4.69 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Zr<sub>2</sub>CS</b>	9	194	$a = b = 3,40 \text{ Å}; c = 12,11 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Struktura slitin obsahujících 25 a 30 at. % Al je v litém stavu tvořena matricí  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (v BSE zobrazena tmavě) s mřížkou D0<sub>3</sub>/B2. Sekundární fází je hexagonální Lavesova fáze  $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$ , která je vyloučena především ve formě lamelárního eutektika LP+ $\text{Fe}_3\text{Al}$  a tenkých blan podél hranic útvarů připomínajících (sub)zrna (viz např. obr. 30, obr. 32, obr. 42). Detailní snímek eutektika je na obr. 78. Tloušťka lamel LP v eutektiku se pohybuje kolem 150 nm. Podíl eutektika ve struktuře litého materiálu roste lineárně s koncentrací Zr (viz obr. 60). Velikost zrna se pohybuje řádově ve stovkách  $\mu\text{m}$  (obr. 29),

což je u tohoto typu materiálů obvyklé. Ve struktuře se kromě LP v malém množství vyskytují drobné částice o průměru 1 až 2  $\mu\text{m}$ , které byly identifikovány jako  $\text{ZrC}$  a  $\text{Zr}_2\text{CS}$ . Tyto částice vznikají v důsledku vysoké afinity Zr k C a S; uhlík a síra byly v materiálu přítomny jakožto nečistoty v surovinách použitých pro výrobu zkoumaných slitin, zejména v železe.



Obr. 78: 30\_2\_litý, AsB, MAG 25000x. Detail lamelárního eutektika. Světlé lamely jsou C14 LP, tmavá fáze je  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

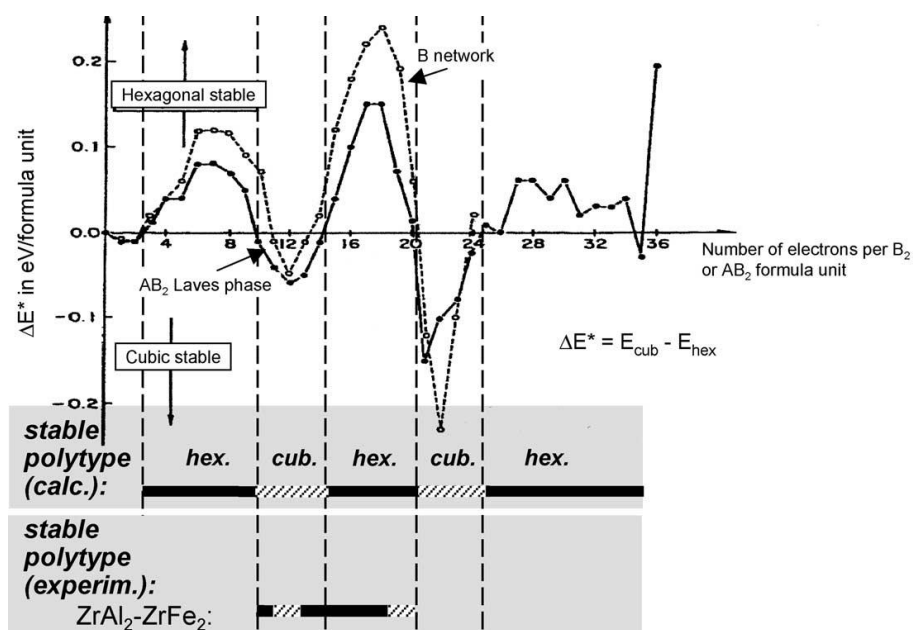
Po žíhání 1000 °C / 200h dochází ke koagulaci  $\lambda$ -fáze lamelárního eutektika do hrubších útvarů. U slitin 25\_xZr lze pozorovat dva základní morfologické typy LP – kuličky o průměru přibližně 4 až 10  $\mu\text{m}$  a podlouhlé útvary. Chemické složení obou typů částic je podobné, liší se přibližně dvou- až tříprocentním obsahem síry v kulatých útvarech LP (obr. 23E a tab. 5). Z krystalografického hlediska odpovídá mřížka kulatých útvarů kubické formě C15 Lavesovy fáze, mřížka podlouhlých útvarů LP je hexagonální C14 (obr. 25Obr. 24B a 25C). EBSD analýzy prokázaly, že C15 LP a matrice  $\text{Fe}_3\text{Al}$  jsou koherentní (obr. 27).

Ve slitinách obsahujících 30 at. % byla ve struktuře po TZ identifikována též tetragonální fáze  $\tau_1$  (obr. 25A). Koncentrace Zr ve fázi  $\tau_1$  je přibližně třikrát nižší než v LP, což vede ve srovnání se slitinami s 25 at. % Al k vyššímu celkovému podílu tvrdých fází (C14 LP + C15 LP +  $\tau_1$ ) ve struktuře po TZ (obr. 60B). V tepelně zpracovaných materiálech bylo

pozorováno, že částice ZrC zde tvořily jádra částic LP (např. obr. 26 a obr. 45). Částice hexagonální fáze  $Zr_2CS$  ve slitinách 30\_xZr po tepelném zpracování pozorovány nebyly, lze předpokládat, že došlo k jejich rozpuštění; síra obsažená v těchto částicích byla identifikována v kulatých útvech LP s kubickou mřížkou C15 (obr. 22-25). Výsledky jsou i doplněním výsledků publikovaných v [77; 78].

Důsledkem vyšší koncentrace Al ve slitině 35\_5 je matrice tvořená fází  $\tau_1$ . Ve tvrdé matrici se nachází „ostrůvky“ měkké fáze  $Fe_3Al$  a malé množství drobných částic LP. V litém stavu tvoří LP eutektikum (obr. 58), po tepelném zpracování jeví tendenci koagulovat do hrubších útvarů.

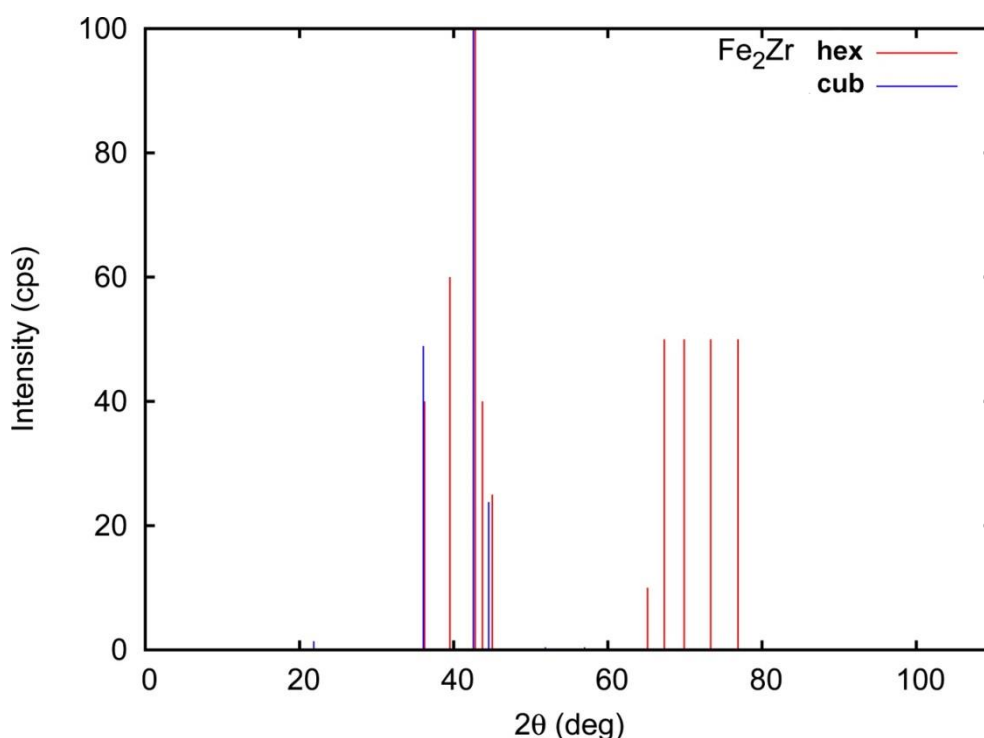
Výskyt kubické C15 LP neodpovídá rovnovážnému stavovému diagramu Fe-Al-Zr [50] ani předpokládaným oblastem stability jednotlivých alotropních modifikací  $(Fe,Al)_2Zr$  [48; 49], viz obr. 79, který ukazuje fluktuace rozdílu energií hexagonální a kubické struktury LP v závislosti na koncentraci valenčních elektronů. Při složení odpovídajícímu zkoumaným slitinám má být stabilní LP s hexagonální mřížkou C14. Z tohoto lze usoudit, že C15 LP je za těchto koncentrací Al a Zr metastabilní a je stabilizována obsahem síry (obr. 24 a 25).



Obr. 79: Kalkulace oblasti stability jednotlivých strukturních modifikací Lavesovy fáze v závislosti na koncentraci valenčních elektronů na strukturní jednotku  $AB_2$  [49].

## Problematika odlišení C14 a C15 LP

V souvislosti s výskytem metastabilní C15 LP je třeba zmínit fakt, že kubická fáze C15 LP byla v původních experimentech [77] mylně považována za morfologicky odlišné útvary C14 LP. Obě tyto alotropní modifikace LP vyskytující se ve slitinách po TZ vykazují velmi podobné chemické složení (tab. 5). Proto je v R-BSE nelze jednoznačně rozlišit na základě chemického kontrastu - mají téměř shodné průměrné protonové číslo ( $Z_{C15} = 24,7$ ;  $Z_{C14} = 26,0$ ). Na základě původně realizovaných XRD analýz také nebyla kubická fáze identifikována. Tento fakt lze vysvětlit, porovnáme-li pozice difrakčních maxim kubické a hexagonální fáze při použití RTG s vlnovou délkou odpovídající záření Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1544$  nm), viz obr. 80. Všechna tři maxima příslušející fázi C15 jsou v případě současného výskytu modifikace C14 zakryta maximy druhé fáze. Toto lze řešit použitím jiné vlnové délky svazku RTG (např. Co-K $\alpha$ ). K identifikaci struktur byly v této práci použity EBSD obrazce v kombinaci s bodovou EDS analýzou (obr. 24 a 25).



Obr. 80: Vyznačení poloh difrakčních maxim hexagonální a kubické formy v XRD difraktogramu pro záření Cu-K $\alpha$ .

## 5.2 Mechanické vlastnosti

Byly měřeny závislosti smluvní meze kluzu v tlaku na koncentraci Zr a Al a teplotě. Hodnoty meze kluzu rostou s koncentrací Zr a Al, klesají s teplotou. V souvislosti s nárůstem mechanické pevnosti s podílem zpevňující fáze je však nutné zmínit, že současně dochází ke značnému nárůstu křehkosti za pokojových teplot. Tuto skutečnost lze vysvětlit značným gradientem mechanických vlastností na fázovém rozhraní Fe-Al / LP( $\tau_1$ ) [41].

### Vliv koncentrace Zr

Přídavek Zr do slitin Fe-Al vede ke tvorbě velmi tvrdých ternárních intermetalických fází, což se projevuje značným nárůstem tvrdosti a pevnosti. Na obr. 81 je vynesena závislost naměřené objemové tvrdosti HV2 za pokojové teploty na podílu zpevňující fáze. Lze si povšimnout, že tvrdost roste lineárně s podílem tvrdé fáze, linie sledující konstantní koncentraci Al mají téměř shodnou směrnici ( $k_{HV2} = 5,5 \pm 0,6$ ), což svědčí o podobném zpevňujícím vlivu LP a fáze  $\tau_1$ . Nárůst hodnot meze kluzu v tlaku s rostoucím podílem zpevňující fáze je zřejmý z obr. 62 a obr. 66.

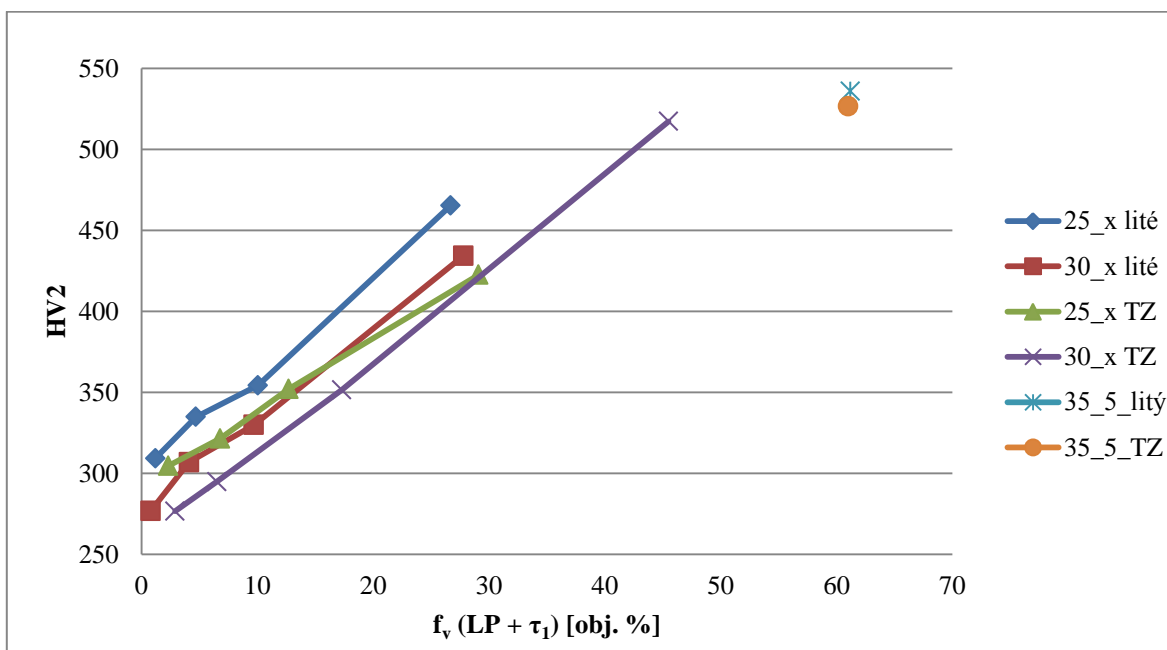
Ve slitinách s nízkým přídavkem Zr (slitiny \_0 a \_1) má zpevnění charakter částicový, při vyšších koncentracích Zr (slitiny \_2 a \_5) lze zpevnění považovat za kompozitní. Matrice je zpevněna velmi tvrdou LP, resp.  $\tau_1$  fází, jejichž podíl roste lineárně s množstvím Zr (obr. 60). Ze studií publikovaných v [41] vyplývá, že LP a fáze  $\tau_1$  prochází přechodem z křehkého mechanismu lomu na tvárný až za velmi vysokých teplot (obr. 13), z čehož lze vyvodit, že v testovaném rozsahu teplot od 600 do 880 °C se chovají jako tuhá fáze. Deformace, resp. tečení při creepu probíhá především v matici Fe-Al, která je za vysokých teplot plastická [79-81].

Při vyšších koncentracích Zr (nad 2 at. %) lze pro výslednou mez kluzu kompozitního materiálu  $\sigma_{komp}$  uvažovat sumační pravidlo, kdy

$$\sigma_{komp}(T) = f_v(\text{matr}) \cdot \sigma_{\text{matr}}(T) + f_v(\text{disp}) \cdot E_{\text{disp}}(T) \cdot \epsilon_{\text{disp}} \quad (2),$$

kde  $f_v(\text{matr})$  je objemový podíl matrice;  $\sigma_{\text{matr}}$  je pevnost čistého Fe<sub>3</sub>Al;  $f_v(\text{disp})$  je frakční podíl disperze;  $E_{\text{disp}}$  je Youngův modul disperze;  $\epsilon_{\text{disp}}$  je deformace disperze; (T) značí

závislost na teplotě. Disperzí je v tomto případě míněna zpevňující fáze, tedy LP, resp. LP +  $\tau_1$ . Dále se zde předpokládá, že disperze se deformuje pouze elasticky. Rovnice 2 zanedbává možnost výskytu velmi drobných částic detekovatelných pomocí TEM [42; 44], které nebyly zjištěny pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Pravděpodobnost výskytu takovýchto částic lze předpokládat jak v litém stavu, tak po tepelném zpracování [42; 44]. Přítomnost částic tohoto typu v matici omezuje pohyb dislokací, což může vést k nárůstu  $\sigma_{0,2}$ .

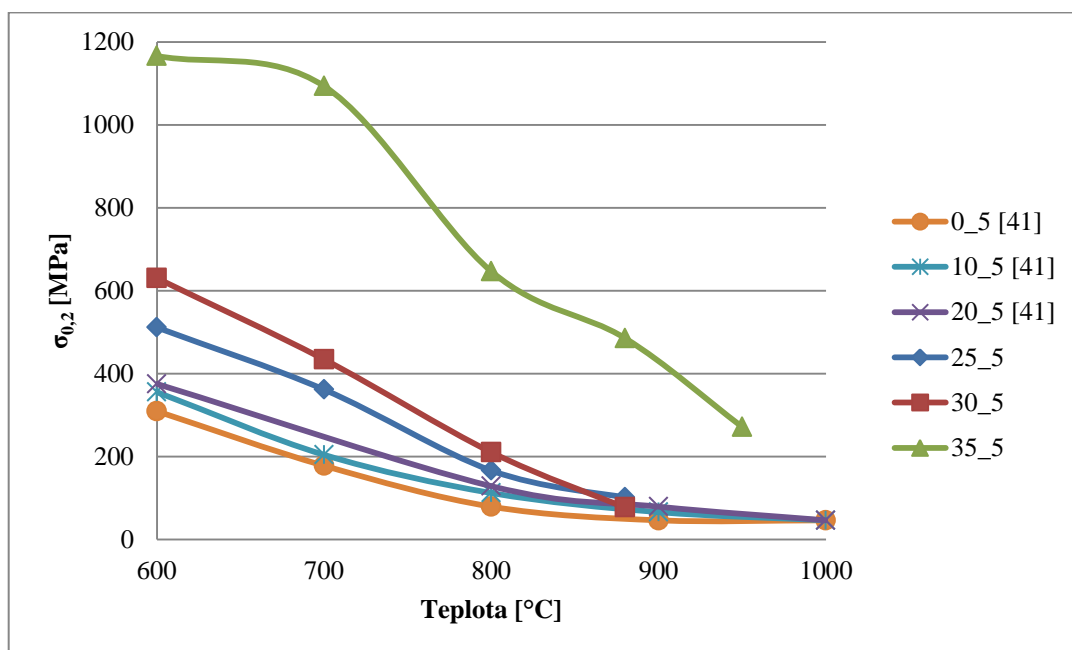


Obr. 81: Závislost objemové tvrdosti za pokojové teploty na podílu tvrdých fází obsahujících Zr.

### Vliv koncentrace Al

Vliv koncentrace Al při stálém obsahu Zr (5 at. %) na  $\sigma_{0,2}$  u slitin v litém stavu je vyneseno v grafech na obr. 69 a obr. 70. Při zvýšení koncentrace Al na 30 at. % dojde k mírnému nárůstu  $\sigma_{0,2}$ . Po dalším zvýšení podílu Al na 35 at. % dojde k substituci původní měkké matrice  $Fe_3Al$  za velmi tvrdou fázi  $\tau_1$ , což vede k výraznému nárůstu hodnot  $\sigma_{0,2}$ . Na obr. 82 jsou data slitin obsahujících 5 at. % Zr porovnána s hodnotami podobných slitin publikovaných ve [41]. Slitiny obsahující 25 a 30 at. % Al vykazují podobný průběh závislosti  $\sigma_{0,2}$  na teplotě jako slitiny obsahující 0, 10 a 20 % Al. Matrice slitin s 0, 10 a 20 % Al je v testovaném rozsahu teplot feritická (A2). Matrice slitin 25\_5 a 30\_5 je za teplot 600 až 800 °C tvořena směsí A2 a B2, při dalším růstu teploty přechází do neuspořádaného

stavu (A2), za teploty 880 °C jsou již rozdíly meze kluzu jednotlivých slitin zanedbatelné. Matrice slitiny s 35 % Al je tvořena  $\tau_1$  fází, jež si zachovává vysoké hodnoty  $\sigma_{0,2}$  do vysokých teplot. Na obr. 83 jsou vyneseny závislosti  $\sigma_{0,2}$  na teplotě slitin v litém stavu obsahujících 10 obj. % zpevňující fáze (LP, resp.  $\tau_1$  v závislosti na koncentraci Al) lišících se podílem Al. Slitiny s 10 a 20 % Al mají feritickou matici, jsou zpevněny LP. Matrice slitin 25\_2 a 30\_2 je tvořena směsí A2 a B2, za teplot nad 800 °C přechází do neuspořádaného stavu A2; je zpevněna Lavesovou fází. Matrice slitin s 32 a 40,5 at. % Al je v celém teplotním rozsahu uspořádaná B2 zpevněná fází  $\tau_1$ . Slitiny s B2 maticí vykazují vyšší hodnoty  $\sigma_{0,2}$  především za teplot v rozsahu 600 až 800 °C. Z podobného průběhu křivek příslušejícím slitinám zpevněným LP a  $\tau_1$  fází lze usuzovat podobný zpevňující efekt Lavesovy a fáze  $\tau_1$ .



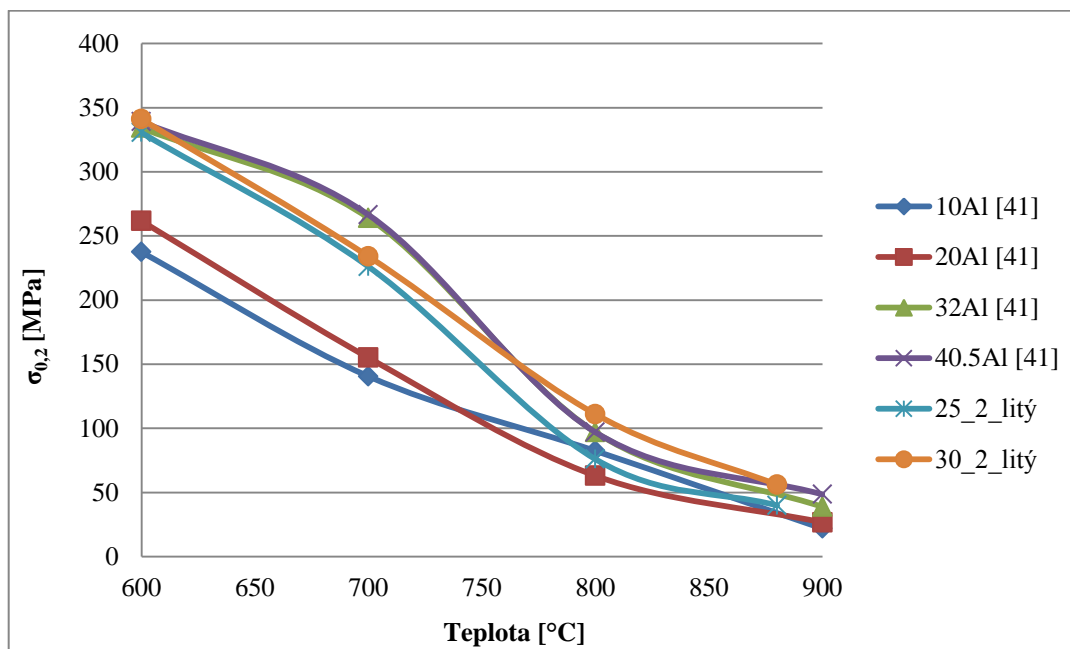
Obr. 82: Závislost meze kluzu v tlaku materiálů s 5 at. % Zr v litém stavu na teplotě a na koncentraci Al. Data jsou doplněna o hodnoty získané v [41].

### Vliv tepelného zpracování

Vliv tepelného zpracování a s ním souvisejících strukturních změn na vysokoteplotní mechanické vlastnosti byl zkoumán u slitin obsahujících 25 a 30 at. % Al s 2 a 5 at. % Zr (viz obr. 64 a obr. 68). U slitin 25\_2, 25\_5 a 30\_2 lze pozorovat pokles  $\sigma_{0,2}$ , zatímco u slitiny 30\_5 došlo po tepelném zpracování k nárůstu hodnot meze kluzu. Pokles hodnot meze kluzu pravděpodobně souvisí s koagulací LP původně vyloučené ve formě jemného



lamelárního eutektika do hrubších útvarů a poklesem podílu zakalených vakancí, na druhou stranu nárůst hodnot  $\sigma_{0,2}$  v případě slitiny 30\_5 lze vysvětlit výrazným nárůstem celkového podílu zpevňující fáze v souvislosti s formací fáze  $\tau_1$  v důsledku TZ.



Obr. 83: Závislost meze kluzu v tlaku materiálů v litém stavu zpevněných 10 obj. % sekundární fáze na teplotě a koncentraci Al. Data jsou doplněna o hodnoty z [41].

### 5.3 Oxidační odolnost

Jelikož v literatuře je často diskutován vliv Zr na odolnost slitin typu Fe-Al vůči oxidaci [41; 68-71], byly realizovány cyklické oxidační testy. Teplota 900 °C byla zvolena s ohledem k maximální předpokládané provozní teplotě a dle výsledků tlakových zkoušek. Ze studia struktury je zřejmé, že oxidací je přednostně napadána LP, což vede k pronikání kyslíku do materiálu podél hranic zrn (obr. 72). Z obr. 75 je zřejmý pozitivní vliv Zr na adhezi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy, jež bariérovým mechanismem ochraňuje materiál před další oxidací. Na druhou stranu je nutné poznamenat, že při vyšší koncentraci Zr dochází k narušení bariérové funkce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy přítomností  $\text{ZrO}_2$  [41; 71]. Do jisté míry dochází také ke vzniku oxidů železa (obr. 76). Ze struktury slitin v řezu (obr. 74) je zřejmé, že při vysokoteplotní oxidaci dochází k difuzi atomů Al a Zr směrem k povrchu vzorku.

Dle předpokladu, nejvyšší hmotnostní přírůstky byly naměřeny u slitiny s nejvyšším obsahem Zr (slitina 30\_5), kde byly naměřeny o jeden řád vyšší hodnoty, než u ostatních slitin. Nejvyšší odolnost vůči oxidaci vykazala slitina 25\_0, nárůst koncentrace Zr z 0,3 na 1 at. % vedl k růstu oxidační rychlosti. Oproti tomu obdobná změna koncentrace Zr ve slitinách se 30 at. % Al měla vliv jen minimální. Pro posouzení odolnosti vůči oxidaci byly z hodnot hmotnostních přírůstků vztažených k ploše vypočteny „zdánlivé“ parabolické hmotnostní konstanty (viz tab. 8). Je nutno mluvit o zdánlivých hodnotách, jelikož nedochází ke tvorbě rovnoměrné korozní vrstvy, ale pronikání kyslíku do slitiny (viz **Obr. 72**), nicméně hodnoty můžou být použity, jelikož křivky kvadrátů hmotnostních přírůstků v závislosti na čase mají parabolický charakter [41; 71]. Porovnáme-li hodnotu  $k_p$  slitiny 25\_0 s hodnotou slitiny Fe-25Al [76], je zřejmé, že malý přídavek Zr má pozitivní vliv na oxidační odolnost, při dalším zvýšení koncentrace Zr však dochází opět k růstu  $k_p$ . U slitin 25\_1, 30\_1 a Fe-32Al-0,8Zr [41] lze pozorovat pokles hodnot  $k_p$  s růstem koncentrace Al, což svědčí o příznivém vlivu obsahu hliníku.

## 6. Závěr

1. Přídavek Zr do slitin Fe25Al a Fe30Al vede v litém stavu ke tvorbě LP vyloučené ve formě lamelárního eutektika s Fe<sub>3</sub>Al. Podíl eutektika lineárně roste s koncentrací Zr. Přítomnost eutektika má pozitivní vliv na hodnoty meze kluzu za vysokých teplot.
2. Ve stavu po odlití se ve slitinách vyskytují v malém množství též částice ZrC a Zr<sub>2</sub>CS, jejich přítomnost lze vysvětlit přítomností nečistot (S a C) v surovinách použitých pro přípravu testovaných materiálů a vysokou afinitou Zr k C a S.
3. Žihání slitin Fe-25Al-xZr při teplotě 1000 °C po dobu 200 hodin vede ke koagulaci LP do hrubších útvarů. Ve struktuře byly identifikovány dvě různé alotropní modifikace Lavesovy fáze. Drobnější podlouhlé částice mají mřížku hexagonální, mřížka masivnějších globulárních částic je kubická. Složení obou alotropních modifikací LP je téměř shodné, v kubické formě byla identifikována síra (< 3 at. %).
4. Po tepelném zpracování (1000 °C / 200 h) slitin typu Fe-30Al-xZr došlo k částečné koagulaci LP, která se po TZ vyskytuje opět v kubické i hexagonální formě. Část LP transformovala na  $\tau_1$  fázi.
5. Částice ZrC působí jako zárodky pro nukleaci hrubších částic LP; výskyt částic Zr<sub>2</sub>CS po TZ nebyl potvrzen.
6. Přítomnost LP a  $\tau_1$  zvyšuje hodnotu meze kluzu za teplot 600 až 800 °C. Za vyšších teplot zpevňující vliv klesá. Zpevnění lze interpretovat jako kompozitní. Měkká matrice Fe-Al je zpevněna tvrdými částicemi LP a fáze  $\tau_1$ , které přebírají část zatížení. Plastická deformace probíhá v měkké matici Fe-Al.
7. Výskyt tvrdých intermetalických fází obsahujících Zr se negativně projevuje na tvárnosti za pokojových teplot, slitiny s vyšším obsahem Zr a Al jsou za pokojových teplot značně křehké.

8. Ačkoliv malý přídavek Zr má pozitivní vliv na oxidační odolnost slitin typu Fe-Al, při vyšších koncentracích Zr potřebných pro dosažení požadovaných hodnot vysokoteplotní meze kluzu dochází k významnému snížení oxidační odolnosti v důsledku tendence Zr vytvářet  $\text{ZrO}_2$ , který narušuje protektivní účinky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy.

## **7. Doporučení pro další výzkum**

1. Pro hlubší pochopení a popis deformačních mechanismů by měla být realizována transmisní elektronová mikroskopie.
2. Jelikož s rostoucím podílem tvrdých fází roste křehkost, která přetrvává do vyšších teplot, měly by být realizovány BTDT testy s cílem stanovení minimální provozní teploty strojních součástí vyrobených z tohoto typu slitin.
3. V důsledku snížené oxidační odolnosti by měly být studovány protektivní vrstvy ochraňující součásti proti vysokoteplotní oxidaci.
4. Zajímavých výsledků by bylo možno docílit studiem mechanických vlastností součástí vyrobených pomocí usměrněného tuhnutí.
5. Další výzkum by také měl být zaměřen na optimalizaci technologického postupu přípravy odlitků.

## 8. Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval panu profesorovi RNDr. Petru Kratochvílovi, DrSc., paní RNDr. Věře Vodičkové, PhD. a ing. Adamu Hotařovi, PhD. za příkladné vedení a cenné rady a podněty spojené s tvorbou mé disertační práce.

Dále chci poděkovat profesorovi Ivo Schindlerovi z katedry Metalurgie a materiálového inženýrství VŠB Ostrava za přípravu slitin; doc. Dr. rer. nat. Robertu Královi, Dr. z Katedry fyziky materiálů UK v Praze za realizaci vysokoteplotních tlakových testů; docentu RNDr. Stanislavu Danišovi, PhD. z Katedry fyziky kondenzovaných látek UK v Praze za realizaci RTG difrakce a Dr. Heineru Jakschovi za řadu nových znalostí v oblasti rastrovací elektronové mikroskopie.

V neposlední řadě chci poděkovat své rodině, přátelům a kolegům, kteří po celou dobu studia stáli při mně a podpořili mne ať již morálně, inspirací či dobrou radou.

Disertační práce byla podpořena projekty MSM 4674788501 financovaným Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR; SGS projektem “Inovace v materiálovém inženýrství” projektem CxI CZ.1.05/2.1.00/01.0005; projektem GAČR 106/08/1238; projektem MPO FR-TI4/054 a projektem GAČR P108/12/1452.

## 9. Bibliografie

1. **Massalski, T. B.** *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd edition. [editor] T. Massalski. ASM International, 1990. ISBN: 978-0-87170-403-0.
2. **U.R Kattner, B.P Burton.** *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*. [editor] H. Okamoto. Materials Park : ASM International, 1993. stránky 12-28.
3. **Stein, F.** Two-phase, Binary Fe-Al Alloys with Fine-scaled, Lamellar Microstructures: Preparation, Microstructural Characterization and Mechanical Behaviour. In: *Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloys FeAl 2011*. Eds. F.J.P. Trujillo, D.G. Morris. 5.-7. October 2011 Lanzarote (Canary Islands), stránky 71-74.
4. **F. Stein, S.C. Vogel, M. Eumann, M. Palm.** Determination of the crystal structure of the  $\epsilon$  phase in the Fe-Al system by high-temperature neutron diffraction. *Intermetallics*. 18, 2010, stránky 150-156.
5. **C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton, P. Angelini.** Ordered intermetalllic alloys: an assessment. *Intermetallics*. 5, 1997, stránky 579-596.
6. **C.G. McKamey, J.H. DeVan, P.F. Tortorelli, V.K. Sikka.** A review of recent development in Fe<sub>3</sub>Al-based alloys. *J. Mater. Res.* 6, 1991, Sv. 8, stránky 1779-1804.
7. **N.S. Stoloff, C.T. Liu.** Iron aluminides. [editor] Li J.C.M. *Microstructure and properties of materials (volume 2)*. Singapore : Word Scientific Publishing Co. Ptc. Ltd., 2000, stránky 139-176.
8. **S.C. Deevi, V.K. Sikka.** Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*. 4, 1996, stránky 357-375.
9. **Stoloff, N.S.** Iron aluminides: present status and future prospects. *Materials Science and Engineering*. A 258, 1998, stránky 1-14.

10. **P.F. Tortorelli, J.H. DeVan.** Behavior of iron aluminides in oxidizing and oxidizing/sulfidizing environments. *Materials Science and Engineering*. A153, 1992, stránky 573-577.
11. **J.H. DeVan, P.F. Tortorelli.** The oxidation-sulfidation behavior of iron alloys containing 16–40 at. % aluminum. *Corrosion Science*. 35, 1993, stránky 1065-1071.
12. **P.F. Tortelli, K. Natesan.** Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides. *Materials Science and Engineering*. A258, 1998, stránky 115-125.
13. **I. Baker, E.P. George.** The mechanical properties of FeAl. *Information Bridge: DOE Scientific and Technical Information*. [Online] DOE, 04. 12 1996. [Citace: 22. 02 2013.] <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/434994-5WkOy3/webviewable/434994.pdf>.
14. **A.C. Lilly, S.C. Deevi, Z.P. Gibbs.** Electrical properties of iron aluminides. *Material Science and Engineering*. A258, 1998, stránky 42-49.
15. **A. Pazourek, W. Pfeifer, V. Šíma.** Dependence of electrical resistivity of Fe-Al alloys on composition. *Intermetallics*. 18, 2010, stránky 1303-1305.
16. **E.P. George, I. Baker.** Thermal vacancies and the yield stress anomaly of FeAl. *Intermetallics*. 1998, Sv. 6, stránky 759-763.
17. **K. Yoshimi, S. Hanada, M.H. Yoo.** On lattice defects and strength anomaly of B2-type FeAl. *Intermetallics*. 4, 1996, stránky 579-596.
18. **D. Rianti, J. Deges, L. Falat, S. Kobayashi, J. Konrad, M. Palm, B. Pöter, A. Schneider, C. Stallybrass, F. Stein.** Dependence of the brittle to ductile transition temperature (BDTT) on the Al content of Fe-Al alloys. *Intermetallics*. 13, 2005, stránky 1337-1342.
19. **C.G. McKamey, P.J. Maziasz, G.M. Goodwin, T. Zacharia.** Effects of alloying additions on the microstructures, mechanical properties and weldability of Fe<sub>3</sub>Al-based alloys. *Materials Science and Engineering*. A 174, 1994, stránky 59-70.



20. **D.G. Morris, S. Gunther.** Strength and ductility of Fe-40Al alloy prepared by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering*. A 208, 1996, stránky 7-19.
21. **Morris, D.G. a Morris, M.A.** Strengthening at intermediate temperatures in iron aluminides. *Materials Science and Engineering*. A239-240, 1997, stránky 23-38.
22. **C.G. McKamey, P.J. Masiasz.** Heat treatment effects for improved creep-rupture resistance of a Fe<sub>3</sub>Al-based alloy. *Intermetallics*. 6, 1998, stránky 303-314.
23. **Morris, D.G.** Possibilities for high-temperature strengthening in iron aluminides. *Intermetallics*. 6, 1998, stránky 753-758.
24. **Sauthoff, G.** Multiphase intermetallic alloys for structural applications. *Intermetallics*. 8, 2000, stránky 1101-1109.
25. **D.G. Morris, M.A. Munoz-Morris, C. Baudin.** The high-temperature strength of some Fe<sub>3</sub>Al alloys. *Acta Materialia*. 52, 2004, stránky 2827-2836.
26. **W.J. Zhang, R.S. Sundar, S.C. Deevi.** Improvement of the creep resistance of FeAl-based alloys. *Intermetallics*. 12, 2004, stránky 893-897.
27. **D.G. Morris, M.A. Munoz-Morris, J. Chao.** Development of high creep resistant iron aluminide. *Intermetallics*. 12, 2004, stránky 821-826.
28. **Palm, M.** Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys. *Intermetallics*. 13, 2005, stránky 1286-1295.
29. **D.D. Risanti, G. Sauthoff.** Strengthening of iron aluminide alloys by atomic ordering and Laves phase precipitation for high-temperature applications. *Intermetallics*. 13, 2005, stránky 1313-1321.
30. **C. Schlesier, J. H. Schneibel, R. P. Wahi.** Precipitation in Iron Aluminides Containing Carbon and Titanium Zirconium or Niobium. *Z. Metallkd.* 88, 1997, stránky 810-815.

31. **A. Schneider, L. Falat, G. Sauthoff, G. Frommeyer.** Constitution and microstructures of Fe-Al-M-C (M=Ti, V, Nb, Ta) alloys with carbides and Laves phase. *Intermetallics*. 11, 2003, stránky 443-450.
32. **A. Wasilkowska, M. Bartsch, F. Stein, M. Palm, K. Sztwiertnia, G. Sauthoff, U. Messerschmidt.** Plastic deformation of Fe-Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases I. Microstructure of undeformed materials. *Materials Science and Engineering*. A 380, 2004, stránky 9-19.
33. **L. Machon, G. Sauthoff.** Deformation behaviour of Al-containing C14 Laves phase alloys. *Intermetallics*. 4, 1996, stránky 469-481.
34. **B. Zeumer, G. Sauthoff.** Intermetallic NiAlTa alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications. I. Basic properties. *Intermetallics*. 5, 1997, stránky 563-577.
35. **B. Zeumer, G. Sauthoff.** Deformation behaviour of intermetallic NiAlTa alloys with strengthening Laves phases for high-temperature applications. II. Effects of alloying with Nb and other elements. *Intermetallics*. 5, 1997, stránky 641-649.
36. **Morris-Munoz, M.A.** Creep deformation of oxide-dispersion-strengthened Fe-40Al intermetallic: thermal and athermal contributions. *Intermetallics*. 7, 1999, stránky 653-661.
37. **A. Wasilkowska, M. Bartsch, F. Stein, M. Palm, K. Sztwiertnia, G. Sauthoff, U. Messerschmidt.** Plastic deformation of Fe-Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases Part II. Mechanical properties. *Materials Science and Engineering*. A 381, 2004, stránky 1-15.
38. **M. Eumann, M. Palm, G. Sauthoff.** Alloys based on Fe<sub>3</sub>Al or FeAl with strengthening Mo<sub>3</sub>Al precipitates. *Intermetallics*. 12, 2004, stránky 625-633.
39. **P. Kratochvíl, J. Pešička, J. Hakl, T. Vlasák, P. Hanus.** Creep behaviour of intermetallic Fe-28Al-3Cr alloy with Ce addition. *Journal of Alloys and Compounds*. 378, 2004, stránky 258-262.

40. **M. Palm, G. Sauthoff.** Deformation behaviour and oxidation resistance of single-phase and two phase L<sub>21</sub>-ordered Fe-Al-Ti alloys. *Intermetallics*. 12, 2004, stránky 1345-1359.
41. **F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff.** Mechanical properties and oxidation behaviour of two-phase iron aluminium alloys with Zr(Fe,Al)<sub>2</sub> Laves phase or Zr(Fe,Al)<sub>12</sub>  $\tau_1$  phase. *Intermetallics*. 13, 2005, stránky 1275-1285.
42. **D.G. Morris, et al.** New iron-aluminium alloy with thermally stable coherent intermetallic nanoprecipitates for enhanced high temperature creep strength. *Acta Materialia*. 54, 2006, stránky 2335-2341.
43. **L. Falat, A. Schneider, G. Sauthoff, G. Frommeyer.** Mechanical properties of Fe-Al-M-C (M=Ti, V, Nb, Ta) alloys with strengthening carbides and Laves phase. *Intermetallics*. 13, 2005, stránky 1256-1262.
44. **M. Cieslar, M. Karlik.** Carbide formation in Zr-containing Fe<sub>3</sub>Al-based alloys. *Materials Science and Engineering*. A 462, 2007, stránky 289-293.
45. **P. Kratochvíl, P. Málek, M. Cieslar, P. Hanus, J. Hakl, T. Vlasák.** High-temperature mechanical properties of Zr alloyed Fe<sub>3</sub>Al-type iron aluminide. *Intermetallics*. 15, 2007, stránky 333-337.
46. **P. Kratochvíl, F. Dobeš, J. Pešička, P. Málek, J. Buršík, V. Vodičková, P. Hanus.** Microstructure and high temperature mechanical properties of Zr-alloyed Fe<sub>3</sub>Al-type aluminides: The effect of carbon. *Material Science and Engineering*. A 548, 2012, stránky 175-182.
47. **A. Keitz, G. Sauthoff, P. Neumann.** Laves phase for high temperatures - structure, stability and constitution. *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 89, 1998, stránky 803-810.
48. **F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff.** Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics*. 12, 2004, stránky 713-720.

49. **F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff.** Structure and stability of Laves phases part II-structure type variations in binary and ternary systems. *Intermetallics*. 13, 2005, stránky 1056-1074.
50. **F. Stein, G. Sauthoff, M. Palm.** Phases and phase equilibria in the Fe-Al-Zr system. *Z. Metallkd.* 95, 2004, stránky 469-485.
51. **V.V. Burnashova, V.Y. Markyv.** Study of Al-Fe-Zr System. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. A*, 1969, stránky 351-353.
52. **Raghavan, V.** Al-Fe-Zr (Aluminium-Iron-Zirconium). *Journal for Phase Equilibria and Diffusion*. 27, 2006, stránky 284-287.
53. **C. Guo, Z. Du, Ch. Li, B. Zhang, M. Tao.** Thermodynamic description of the Al-Fe-Zr system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 32, 2008, stránky 637-649.
54. **V. Rigaud, B. Sundman, D. Daloz, G. Lesoult.** Thermodynamic assessment of the Fe-Al-Zr phase diagram. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 33, 2009, stránky 442-449.
55. **Raghavan, V.** Al-Fe-Zr (Aluminium-Iron-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 31, 2010, stránky 459-462.
56. **A.E. Dwight, et al.** Crystallographic and Mössbauer study of (Sc, Y, Ln) (Fe, Al)<sub>2</sub> intermetallic compounds. *Journal of the Less Common Metals*. 40, 1975, stránky 285-291.
57. **M. De Graef, M. McHenry.** The Structure of Materials. [Online] Cambridge University Press, 2012. [Citace: 4. červen 2013.] <http://som.web.cmu.edu/frames2.html>.
58. **M. Zinkevitch, N. Mattern, K. Wetzig.** Structural properties of the ThMn<sub>12</sub>-type nonstoichiometric solid solutions in the Fe-Gd-Mo system. *Journal of Alloys and Compounds*. 268, 1998, stránky 155-160.
59. **D.A. Alven, N.S. Stoloff.** Fatigue crack growth of Fe<sub>3</sub>Al,Cr alloys. *Scripta Materialia*. 34, 1996, stránky 1937-1942.

60. **D.A. Alven, N.S. Stoloff.** The influence of composition on the environmental embrittlement of Fe<sub>3</sub>Al alloys. *Materials Science and Engineering*. A239-240, 1997, stránky 362-368.
61. **F. Dobeš, J. Pešička, P. Kratochvíl.** Creep of Fe-18Al-4Cr alloy with zirconium addition. *Intermetallics*. 18, 2010, stránky 1353-1356.
62. **D.G. Morris, I. Gutierrez-Urrutia, M.A. Munoz-Morris.** The high temperature creep behaviour of an Fe-Al-Zr alloy strengthened by intermetallic precipitates. *Scripta Materialia*. 57, 2007, stránky 449-452.
63. **Stringer, J.** The reactive element effect in high-temperature corrosion. *Materials Science nad Engineering: A*. 120-121, 1989, stránky 129-137.
64. **P.Y. Hou, J. Stringer.** The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales. *Materials Science and Engineering A*. 202, 1995, stránky 1-10.
65. **Natesan, K.** Corrosion performance of iron aluminides in mixed-oxidant environments. *Masterials Science and Engineering A*. 258, 1998, stránky 126-134.
66. **B.A. Pint, J.R. Regina, K. Prüßner, L.D. Chitwood, K.B. Alexander, P.F. Tortorelli.** Effect of environment on the oxidation of ingot-processed iron aluminides. *Intermetallics*. 9, 2001, stránky 735-739.
67. **S. Chevalier, P. Juzon, K. Przybylski, J.P. Larpin.** Water vapor effect on hihg-temperature oxidation behavior of Fe<sub>3</sub>Al intermetallics. *Science and Technology of Advanced Materials*. 10, 2009, stránky 1-7.
68. **K. Przybylski, S. Chevalier, P. Juzon.** Effect of Zr on the Oxidation Properties of Fe<sub>3</sub>Al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*. 29, 2009, stránky 286-292.

69. **S. Chevalier, P. Juzon, G. Borchardt, A. Galerie, K. Przybylski, J. P. Larpin.** High-Temperature Oxidation of Fe<sub>3</sub>Al and Fe<sub>3</sub>Al-Zr Intermetallics. *Oxidation of Metals*. 73, 2010, stránky 43-64.
70. **C.H. Xu, W. Gao, H. Gong.** Oxidation behaviour of FeAl intermetallics. The effect of Y and/or Zr on isothermal oxidation kinetics. *Intermetallics*. 2, 2000, stránky 769-779.
71. **A. Hotař, M. Palm, P. Kratochvíl, V. Vodičková, S. Daniš.** High-temperature oxidation behaviour of Zr alloyed Fe<sub>3</sub>Al-type iron aluminide. *Corrosion Science*. 63, 2012, stránky 71-81.
72. **Jaksh, H.** Strain related contrast mechanisms in crystalline materials. In: *Emc 2008: 14th European microscopy congress 1-5 September 2008, Aachen Germany*; volume 1: instrumentation and methods. 1st ed. New York: Springer, 2008. ISBN 9783540851547.
73. Correlative Microscopy. [Online] ZEISS. [Citace: 5. Červen 2013.] [http://microscopy.zeiss.com/microscopy/en\\_us/products/correlative-microscopy.html](http://microscopy.zeiss.com/microscopy/en_us/products/correlative-microscopy.html).
74. Springer Materials The Landolt-Börnstein Database. [Online] Springer, 2013. [Citace: 6. Duben 2013.] <http://www.springermaterials.com/docs/index.html>.
75. *Zkouška tvrdosti podle Vickerse ČSN 42 0374*. Praha : Vydavatelství úřadu pro normalizaci a měření, 1978.
76. **B. Poter, F. Stein, M. Spiegel, reported in S. Milenkovic, M. Palm.** Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Fe-Al-Nb eutectic. *Intermetallics*. 16, 2008, stránky 1212-1218.
77. **P. Kratochvíl, P. Kejzlar, R. Král, V. Vodičková.** The effect of Zr addition on the structure and high temperature strength of Fe-30 at.% Al alloys. *Intermetallics*. 20, 2012, stránky 39-46.
78. **P. Kejzlar, P. Kratochvíl, R. Král, V. Vodičková.** Phase Structure and High-Temperature Mechanical Properties of Two-Phase Fe-25Al-xZr Alloys Compared to

Three-Phase Fe-30Al-xZr Alloys. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*. 44, 2013.

79. **M. Karlík, P. Kratochvíl, J. Pešíčka, T. Vlasák.** High-temperature creep properties of Fe-Al alloys modified by Zr. *International Journal of Materials Research*. 100, 2009, stránky 806-810.

80. **F. Dobeš, P. Kratochvíl, P. Kejzlar.** Creep and microstructure of the alloy Fe-30 at. % Al with addition of 5 at. % Zr. In: *Degradácia konštrukčných materiálov 2013*. Zuberec : Žilinská univerzita, 2013. stránky 7-12. ISBN: 978-80-554-0741-8.

81. **F. Dobeš, P. Kratochvíl.** The effect of Zr addition on creep of Fe-30 at.% Al alloys. *Intermetallics*. 43, 2013, stránky 142-146.

## Vlastní publikace týkající se problematiky řešené v dis. práci

**Kejzlar, P.** The effect of Zr addition on the structure of Fe-30Al at.% type alloys. In: *Potencial and Applications of Thin Ceramic and Metal Coatings 2010*. Plzeň : University of West Bohemia, 2010, ISBN 978-80-7043-894-7.

**Kejzlar, P.** Vliv přídavku Zr na strukturu a mechanické vlastnosti aluminidů železa typu Fe30Al. In: *Workshop pro doktorandy FT a FS Světlanka 2010*. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2010 , ISBN 978-80-7372-642-3.

**P. Kejzlar, P. Kratochvíl.** Examination of the structure and the phase composition of the alloy Fe30Al5Zr. *Manufacturing technology 2010*, Vol. 10, s. 70. ISSN: 1213-2489.

**P. Kejzlar, P. Kratochvíl, Z. Andršová.** The high temperature mechanical properties of Zr-alloyed iron aluminides. In: *METAL 2011 Conference proceedings*. Ostrava : TANGER, spol s r.o., 2011. s. 6. ISBN 978-80-87294-22-2.

**P, Kejzlar, P. Kratochvíl, V. Vodičková, J. Drobeček.** The effect of the Al-content on the structure of Fe-xAl-5Zr alloys (x = 25, 30 and 35 at.%). In: *Workshop pro doktorandy FT a FS Světlanka 2011*. Liberec : Technical University of Liberec, 2011. s. 192. ISBN 978-80-7372-765-9.

**P. Kejzlar, P. Kratochvíl, R. Král.** The effect of different Al-content on the H.T. mechanical properties of Fe-xAl-5Zr alloys where x = 25, 30, 35 at. %. In: *International Masaryk Conference for Ph.D. Students and Young Researchers 2011*. Sborník příspěvků Mezinárodní Masarykovy konference pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky 2011. Hradec Králové: MAGNANIMITAS. 2. vyd. ISBN 978-80-904877-7-2, ETTN 042-11-11010-12-5.

**P. Kratochvíl, P. Kejzlar, R. Král, V. Vodičková.** The effect of Zr addition on the structure and high temperature strength of Fe-30 at.% Al type alloys. *Intermetallics*, 2012, Vol. 20, p. 39.

**Kejzlar, P.** Fe-Al-Zr alloys for high temperature use. In: *JuveMatter 2012*. Praha : Nakladatelství ČVUT, 2012. s. 72. ISBN 978-80-01-05073-6.



**P. Kejzlar, P. Kratochvíl, V. Vodičková.** The Effect of Heat Treatment on the Structure of Fe-25Al-xZr Alloys. In: *METAL 2012*. Ostrava : TANGER, Ltd., 2012. CD-ROM. ISBN 978-80-87294-29-1.

**Kejzlar, P.** Intermetalické slitiny na bázi Fe-Al-Zr pro vysokoteplotní použití. In: *Workshop pro doktorandy FT a FS Světlanka 2012*. Liberec : Technical University of Liberec, 2012. s. 186-192. ISBN: 978-80-7372-891-5.

**Kejzlar, P.** Structure and mechanical properties of Fe-25Al-5Zr and Fe-30Al-5Zr intermetallic alloys. In: *Mikroskopie a NDT 2012*. Ústí nad Labem : Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem. 2012. CD-ROM. s. 65-70. ISBN: 978-80-7414-509-4.

**P. Kejzlar, E. Macajová.** Structure and high-temperature mechanical properties of Fe-30Al-5Zr alloy. In: *COMAT 2012*. Ostrava : Tanger. CD-ROM. ISBN: 978-80-87294-34-5.

**P. Kejzlar.** Structure and mechanical properties of Fe-25Al-5Zr and Fe-30Al-5Zr intermetallic alloys. *Manufacturing Technology*. 2012, Vol. 12, No. 13. s. 131-135. ISSN: 1213-2489.

**P. Kejzlar, E. Macajová, P. Kratochvíl.** Využití korelativní mikroskopie pro studium struktury materiálů na bázi Fe-Al-Zr. *Jemná mechanika a optika*. 2013, Vol. 1/2013, s. 25-27. ISSN: 0447-6441.

**P. Kejzlar, E. Macajová, L. Voleský, P. Kratochvíl.** Assessment of the structure and high temperature strength of Fe-35Al-5Zr intermetallic alloy. In: *METAL 2013*. Ostrava : TANGER, Ltd., 2013. CD-ROM. ISBN 978-80-87294-39-0.

**F. Dobeš, P. Kratochvíl, P. Kejzlar.** Creep and microstructure of the alloy Fe-30 at. % Al with addition of 5 at. % Zr. In: *Degradácia konštrukčných materiálů 2013*. Zuberec : Žilinská univerzita, 2013. stránky 7-12. ISBN: 978-80-554-0741-8.

**P. Kejzlar, P. Kratochvíl, R. Král, V. Vodičková.** Phase Structure and High-Temperature Mechanical Properties of Two-Phase Fe-25Al-xZr Alloys Compared to

Three-Phase Fe-30Al-xZr Alloys. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*. 44, 2013. ISSN: 1073-5623.

**Kejzlar, P.** Struktura a vysokoteplotní mechanické vlastnosti slitin na bázi Fe-Al legovaných Zr. In *Workshop pro doktorandy FT a FS Světlanka 2013*. Liberec : Technical University of Liberec, 2013. s. 161-165. ISBN:978-80-7372-987-5.